# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-313672

(43)Date of publication of application: 25.10.2002

(51)Int.CI.

H01G 4/30 C04B 35/00 H01F 17/00 H01F 41/04 H01G 4/12

(21)Application number: 2001-115050

(71)Applicant: MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing:

13.04.2001

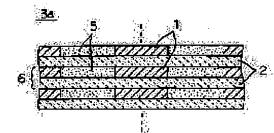
(72)Inventor: SUZUKI HIROSHI

TANAKA SATORU MIYAZAKI MAKOTO

(54) LAMINATED CERAMIC ELECTRONIC COMPONENT, METHOD OF MANUFACTURING THE SAME, CERAMIC PASTE, AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent breakage of a green sheet due to a failure in peeling off a ceramic green sheet from a supporting member because of a relatively strong influence of static electricity or due to steep bending after the peeling, as thinning of the layer progresses in the ceramic green sheet for manufacturing, for example, a laminated ceramic capacitor. SOLUTION: A ceramic paste containing an antistatic agent in addition to ceramic powder, an organic solvent, and an organic binder, is used for forming a ceramic green layer 5 for step absorption on a main surface of a ceramic green sheet 2 to substantially eliminate the step caused by the thickness of inner electrodes 1.



[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

#### \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

#### **CLAIMS**

## [Claim(s)]

[Claim 1] The ceramic green sheet obtained by preparing a ceramic slurry, a conductive paste, and a ceramic paste, respectively, and fabricating said ceramic slurry, The internal-circuitry element film formed by giving said conductive paste selectively so that the level difference by the thickness may be brought about on the principal plane of said ceramic green sheet, Have the ceramic Green layer for level difference absorption formed by giving said ceramic paste to the field in which it is on said principal plane of said ceramic green sheet, and said internal-circuitry element film is not formed so that the level difference by the thickness of said internal-circuitry element film may be lost substantially. By producing two or more composite structures and accumulating said two or more composite structures It is the manufacture approach of laminating mold ceramic electronic parts equipped with each process of producing a raw layered product and calcinating said raw layered product. As said ceramic paste The manufacture approach of the laminating mold ceramic electronic parts using the thing containing ceramic powder, an organic solvent, an organic binder, and an antistatic agent.

[Claim 2] The manufacture approach of laminating mold ceramic electronic parts according to claim 1 that a surfactant is used as said antistatic agent.

[Claim 3] Said surface active agent is the manufacture approach of the laminating mold ceramic electronic parts according to claim 2 which are quarternary-ammonium-salt mold cation system high molecular compounds. [Claim 4] Primary distribution processes which carry out distributed processing of the primary mixture with which the process which prepares said ceramic paste contains ceramic powder and the 1st organic solvent at least, Secondary distribution processes which carry out distributed processing of the secondary mixture which added said organic binder and said antistatic agent to said primary mixture which passed through said primary distribution processes at least, By heat-treating said secondary mixture after the process which includes the 2nd organic solvent with a relative vapor rate smaller than said 1st organic solvent in said primary mixture and/or said secondary mixture, and said secondary distribution processes The manufacture approach of laminating mold ceramic electronic parts [ equipped with the clearance process which removes said 1st organic solvent selectively ] according to claim 1 to 3.

[Claim 5] Said ceramic slurry is the manufacture approach of the laminating mold ceramic electronic parts containing said ceramic powder contained in said ceramic paste, and the ceramic powder which has the same presentation substantially according to claim 1 to 4.

[Claim 6] Both the ceramic powder contained in said ceramic slurry and said ceramic paste, respectively is the manufacture approaches of the laminating mold ceramic electronic parts according to claim 1 to 5 which are dielectric ceramic powder.

[Claim 7] It is the manufacture approach of laminating mold ceramic electronic parts according to claim 6 that it is an internal electrode arranged so that electrostatic capacity may be formed while said internal-circuitry element film is mutual, and said laminating mold ceramic electronic parts are stacked type ceramic condensers. [Claim 8] Both the ceramic powder contained in said ceramic slurry and said ceramic paste, respectively is the manufacture approaches of the laminating mold ceramic electronic parts according to claim 1 to 5 which are magnetic-substance ceramic powder.

[Claim 9] the coil with which said internal-circuitry element film is prolonged in a coiled form -- a conductor -- the manufacture approach of laminating mold ceramic electronic parts according to claim 8 that it is the film and said laminating mold ceramic electronic parts are laminating inductors.

[Claim 10] Laminating mold ceramic electronic parts obtained by the manufacture approach according to claim

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\_web\_cgi\_ejje?u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.ncipi.go... 9/30/2005

#### 1 to 9.

[Claim 11] In order to manufacture laminating mold ceramic electronic parts So that the level difference by the thickness may be brought about on the principal plane of a ceramic green sheet So that the level difference by the thickness of the internal-circuitry element film formed by giving a conductive paste selectively may be lost substantially It is on said principal plane of said ceramic green sheet, and is the ceramic paste used in order to form the ceramic Green layer for level difference absorption in the field in which said internal-circuitry element film is not formed. Ceramic powder, The ceramic paste containing an organic solvent, an organic binder, and an antistatic agent.

[Claim 12] In order to manufacture laminating mold ceramic electronic parts So that the level difference by the thickness may be brought about on the principal plane of a ceramic green sheet So that the level difference by the thickness of the internal-circuitry element film formed by giving a conductive paste selectively may be lost substantially It is on said principal plane of said ceramic green sheet, and is the manufacture approach of the ceramic paste used in order to form the ceramic Green layer for level difference absorption in the field in which said internal-circuitry element film is not formed. Primary distribution processes which carry out distributed processing of the primary mixture which contains ceramic powder and the 1st organic solvent at least, Secondary distribution processes which carry out distributed processing of the secondary mixture which added the organic binder and the antistatic agent to said primary mixture which passed through said primary distribution processes at least, By heat-treating said secondary mixture after the process which includes the 2nd organic solvent with a relative vapor rate smaller than said 1st organic solvent in said primary mixture and/or said secondary mixture, and said secondary distribution processes The manufacture approach of a ceramic paste equipped with the clearance process which removes said 1st organic solvent selectively.

[Claim 13] The ceramic paste obtained by the manufacture approach according to claim 12.

[Translation done.]

#### \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

#### **DETAILED DESCRIPTION**

# [Detailed Description of the Invention] [0001]

[Field of the Invention] This invention is a thing about laminating mold ceramic electronic parts, its manufacture approach, a ceramic paste, and its manufacture approach. Have the ceramic layer for level difference absorption formed with the negative pattern of an internal-circuitry element film pattern in order to absorb the level difference resulting from the thickness of the internal-circuitry element film especially formed between ceramic layers. It is related with the ceramic paste used in favor of forming laminating mold ceramic electronic parts, its manufacture approach, and the ceramic layer for level difference absorption, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] For example, when it is going to manufacture laminating mold ceramic electronic parts like a stacked type ceramic condenser, two or more ceramic green sheets are prepared, and these ceramic green sheet is accumulated, the conductor for constituting a capacitor, resistance, an inductor, a varistor, a filter, etc. on a specific ceramic green sheet according to the function of the laminating mold ceramic electronic parts which it is going to obtain -- internal-circuitry element film like the film and the resistor film is formed.

[0003] In recent years, a miniaturization and lightweight-ization progress, and in such electronic equipment, when laminating mold ceramic electronic parts are used as a circuit element, as for electronic equipment including mobile communication equipment, a miniaturization and lightweight-ization are strongly required also from such laminating mold ceramic electronic parts. For example, in the case of the stacked type ceramic condenser, the demand of a miniaturization and large-capacity-izing is increasing.

[0004] When it is going to manufacture a stacked type ceramic condenser, typically Mix dielectric ceramic powder, an organic binder, a plasticizer, and an organic solvent, and a ceramic slurry is produced. This ceramic slurry on a base material like polyester film by which coating was carried out with the silicone resin as a remover etc. By fabricating so that a doctor blade method etc. may be applied, for example, it may become the shape of a sheet of 10 micrometers of thickness numbers, a ceramic green sheet is produced and, subsequently this ceramic green sheet is dried.

[0005] Next, the internal electrode as internal-circuitry element film is formed on a ceramic green sheet by having two or more patterns which separated spacing mutually on the principal plane of the ceramic green sheet mentioned above, and screen-stencil giving a conductive paste, and drying this. Some ceramic green sheets 2 with which it was distributed over two or more places as mentioned above, and the internal electrode 1 was formed in drawing 7 R> 7 are shown by the top view.

[0006] Next, after the ceramic green sheet 2 exfoliates from a base material and is cut by suitable magnitude, as a part is shown in <u>drawing 6</u>, only predetermined number of sheets is accumulated and the raw layered product 3 is further produced by accumulating only number of sheets predetermined in the ceramic green sheet of this pile which does not form the internal electrode up and down.

[0007] After this raw layered product 3 is pressed in the direction of a laminating, as it is shown in <u>drawing 8</u>, it is cut by the magnitude which should serve as the layered product chip 4 for each stacked type ceramic condenser, and, subsequently a stacked type ceramic condenser is completed by giving a baking process and forming an external electrode eventually, after passing through a debinder process.

[0008] In such a laminating ceramic condenser, in order to satisfy the demand to the miniaturization and large-capacity-izing, it is necessary to attain buildup of the number of laminatings of the ceramic green sheet 2 and an

internal electrode 1, and lamination of the ceramic green sheet 2.

[0009] However, between the part in which an internal electrode 1 is located the more as a result of accumulation of each thickness of an internal electrode 1 the more above multilayering and lamination progress, and the parts which are not so, Or as the difference of the thickness between the part by which the a large number array of the internal electrode 1 is comparatively carried out in the direction of a laminating, and the part which is not so becomes more remarkable, for example, it is shown in <u>drawing 8</u>, about the appearance of the obtained layered product chip 4, the deformation from which a principal plane serves as convex on the other hand will arise.

[0010] if deformation as show in <u>drawing 8</u> in the layered product chip 4 have arise, since comparatively big distortion be comparatively bring about in the part in which the internal electrode 1 be locate, or a small number of part in which only the internal electrode 1 be arrange in the direction of a laminating in the case of a press process and the adhesion between the ceramic green sheets 2 be inferior, it be easy to generate structure defects, such as delamination and a minute crack, by the internal stress cause at the time of baking.

[0011] Moreover, deformation of the layered product chip 4 as shown in <u>drawing 8</u> may cause the result made to transform an internal electrode 1 into un-wanting, and short [poor] may produce it by this.

[0012] Such inconvenience is the cause of reducing the dependability of a stacked type ceramic condenser. [0013] In order to solve the above problems, for example, as shown in <u>drawing 2</u>, the ceramic Green layer 5 for level difference absorption is formed in the field in which the internal electrode 1 on the ceramic green sheet 2 is not formed, and losing substantially the level difference by the thickness of the internal electrode 1 on the ceramic green sheet 2 by this ceramic Green layer 5 for level difference absorption is indicated by JP,56-94719,A, JP,3-74820,A, JP,9-106925,A, etc.

[0014] As mentioned above, by forming the ceramic Green layer 5 for level difference absorption Between the part in which an internal electrode 1 is located when raw layered product 3a is produced, as a part is shown in drawing 1, and the parts which are not so, Or as the difference of the thickness between the part by which the a large number array of the internal electrode 1 is comparatively carried out in the direction of a laminating, and the part which is not so stops arising substantially and it is shown in drawing 3, in obtained layered product chip 4a, it is hard coming to generate deformation [ \*\*\*\* / un-] as shown in drawing 8.

[0015] consequently, the dependability of the stacked type ceramic condenser which could make hard to produce problems, such as structure defects, such as delamination which was mentioned above, and a minute crack, and short [by deformation of an internal electrode 1 / poor], and was obtained can be raised.

[0016] Moreover, the reinforcement falls and it stops easily being able to exfoliate from a base material due to a good condition, although the ceramic green sheet 2 is fabricated on a base material (not shown) like polyester film and must exfoliate from a base material in a pile as mentioned above in the ceramic green sheet 2, so that the lamination of the ceramic green sheet 2 progresses, in order to advance a miniaturization and large-capacity-izing of a stacked type ceramic condenser.

[0017] In the above situations, formation of the ceramic Green layer 5 for level difference absorption aims at reinforcement of the ceramic green sheet 2, and can also expect operation of making easier exfoliation of the ceramic green sheet 2 from a base material.

[0018]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The effect which static electricity does becomes strong relatively, and it becomes impossible however, to disregard the effect by electrification with the ceramic green sheet 2, so that the lamination of the ceramic green sheet 2 progresses. Therefore, in case it exfoliates from a base material, an exfoliation mistake produces the ceramic green sheet 2, or the ceramic green sheet 2 after exfoliation bending arises, and breakage may be brought to the ceramic green sheet 2. This problem is especially produced notably in the thin ceramic green sheet 2 with a thickness of 3 micrometers or less.

[0019] Moreover, although the ceramic Green layer 5 for level difference absorption mentioned above is formed as another technical problem by giving the ceramic paste which has the same presentation as the case of the ceramic green sheet 2, and contains dielectric ceramic powder, an organic binder, a plasticizer, and an organic solvent For example, in order to form the ceramic Green layer 5 for level difference absorption in high degree of accuracy by printing etc. so that it may have thickness comparable as an internal electrode 1 called the thickness of 2 micrometers or less, the dispersibility of the ceramic powder under SERAMMIKU paste should be excelled.

[0020] Although distributed processing with 3 rolls is indicated in order to obtain a ceramic paste by JP,3-74820,A in relation to this, it is difficult to acquire outstanding dispersibility which was mentioned above in distributed processing with such mere 3 rolls.

[0021] In JP,9-106925,A, on the other hand, the ceramic slurry for the ceramic green sheet 2 While producing by mixing dielectric ceramic powder, an organic binder, and the 1st organic solvent of a low-boiling point and using this for shaping of the ceramic green sheet 2 By heating and permuting the 1st organic solvent of a low-boiling point by the 2nd organic solvent of a high-boiling point, after adding the 2nd organic solvent of a high-boiling point and mixing from the boiling point of the 1st above-mentioned organic solvent to this ceramic slurry Producing the ceramic paste for the ceramic Green layer 5 for level difference absorption is indicated. [0022] Therefore, although the dispersibility of ceramic powder improves to some extent in the ceramic paste obtained as mentioned above since at least 2 times of mixed processes are carried out At these mixed processes, since each is carried out where an organic binder is included, the slurry at the time of mixing or the viscosity of a paste has a limitation in having excelled the dispersibility of ceramic powder with the distributed-processing machine using media like a ball mill highly.

[0023] Thus, the dispersibility which was excellent about the ceramic powder contained there as a ceramic paste used in order to form a very thin ceramic layer called the ceramic Green layer 5 for level difference absorption which has thickness equivalent to the thickness of an internal electrode 1 is required, and the demand to such outstanding dispersibility becomes so severe that the thickness of an internal electrode 1 becomes thin.

[0024] Moreover, even if it is the case that the dispersibility of the ceramic powder in the ceramic Green layer 5 for level difference absorption is temporarily bad, the badness of dispersibility may be able to be covered to some extent with the ceramic green sheet 2 piled up on it, but if the thickness of the ceramic green sheet 2 becomes thin, the effectiveness which covers dispersibility with such a ceramic green sheet 2 is hardly expectable.

[0025] From the above thing, higher dispersibility is needed about the ceramic powder in the ceramic Green layer 5 for level difference absorption, so that a miniaturization and large-capacity-izing of a stacked type ceramic condenser progress.

[0026] In addition, since the distributed effectiveness of the ceramic powder in a mixed process is raised, it is possible to make viscosity of a ceramic paste low, but if the addition of the organic solvent of the low-boiling point mentioned above is increased in order to make viscosity low in this way, in order to remove the organic solvent of this low-boiling point after distributed processing, another problem of long duration needing is encountered.

[0027] As mentioned above, although explained in relation to the stacked type ceramic condenser, the same problem encounters also in other laminating mold ceramic saying other than a stacked type ceramic condenser (for example, a laminating inductor) electronic parts.

[0028] Then, the object of this invention is offering the laminating mold ceramic electronic parts obtained by the manufacture approach of the laminating mold ceramic electronic parts which can solve a problem which was mentioned above, and this manufacture approach.

[0029] Other objects of this invention are offering the ceramic paste suitable for forming the ceramic layer for level difference absorption mentioned above, and its manufacture approach.

[Means for Solving the Problem] This invention is first turned to the manufacture approach of laminating mold ceramic electronic parts. By this manufacture approach, the following processes are carried out fundamentally. [0031] First, a ceramic slurry, a conductive paste, and a ceramic paste are prepared, respectively.

[0032] Next, the ceramic green sheet obtained by fabricating a ceramic slurry, The internal-circuitry element film formed by giving a conductive paste selectively so that the level difference by the thickness may be brought about on the principal plane of a ceramic green sheet, Have the ceramic Green layer for level difference absorption formed by giving a ceramic paste to the field in which it is on the principal plane of a ceramic green sheet, and the internal-circuitry element film is not formed so that the level difference by the thickness of the internal-circuitry element film may be lost substantially. Two or more composite structures are produced. [0033] Next, a raw layered product is produced by accumulating the composite structure of these plurality.

[0034] And a raw layered product is calcinated.

[0035] In addition to ceramic powder, the organic solvent, and the organic binder, in the manufacture approach

of laminating mold ceramic electronic parts equipped with such a fundamental process, it is characterized by using what contains an antistatic agent further by this invention as a ceramic paste for forming the ceramic Green layer for level difference absorption.

[0036] A surfactant can be used as an antistatic agent. A surfactant may be an ion mold surfactant or may be a non-ion mold surfactant. In addition, when using a surface active agent as an antistatic agent and this surface active agent is a quarternary-ammonium-salt mold cation system high molecular compound like for example, an alkyl trimethylammonium salt, it is clarified in the experiment which demonstrating the especially excellent effectiveness mentions later.

[0037] Moreover, when manufacturing the ceramic paste containing the above ceramic powder, an organic solvent, an organic binder, and an antistatic agent, manufacturing through the following processes is desirable. [0038] That is, primary distribution processes which carry out distributed processing of the primary mixture which contains ceramic powder and the 1st organic solvent at least, and secondary distribution processes which carry out distributed processing of the secondary mixture which added the organic binder and the antistatic agent to the primary mixture which passed through primary distribution processes at least are carried out. Here, the organic binder should note being added in the phase of secondary distribution processes. Moreover, the 2nd organic solvent with a relative vapor rate smaller than the 1st organic solvent is used in addition to the 1st above-mentioned organic solvent, and this 2nd organic solvent may be added in the phase of a secondary [further] distribution process, being added in the phase of primary distribution processes, even if are added in the phase of primary distribution processes, and the clearance process which removes the 1st organic solvent selectively is eventually carried out by heat-treating secondary mixture after secondary distribution processes.

[0039] As for the ceramic slurry used in order to fabricate a ceramic green sheet, in this invention, it is desirable that the ceramic powder contained in the ceramic paste for forming the ceramic Green layer for level difference absorption and the ceramic powder which has the same presentation substantially are included.

[0040] Moreover, in the specific embodiment of this invention, both the ceramic powder contained in a ceramic slurry and a ceramic paste, respectively is dielectric ceramic powder. In this case, when the internal-circuitry element film is the internal electrode arranged so that electrostatic capacity may be formed while it is mutual, a stacked type ceramic condenser can be manufactured.

[0041] Moreover, in other specific embodiments of this invention, both the ceramic powder contained in a ceramic slurry and a ceramic paste, respectively is magnetic-substance ceramic powder. in this case, the coil with which the internal-circuitry element film is prolonged in a coiled form -- a conductor -- a laminating inductor can be manufactured when it is the film.

[0042] This invention is turned also to the laminating mold ceramic electronic parts obtained again by the manufacture approach which was mentioned above.

[0043] Moreover, this invention is turned also to a ceramic paste which was mentioned above, and its manufacture approach.

[0044]

[Embodiment of the Invention] One operation gestalt of this invention is explained about the manufacture approach of a stacked type ceramic condenser. The manufacture approach of the stacked type ceramic condenser by this operation gestalt can be explained referring to <u>drawing 1</u> thru/or <u>drawing 3</u> mentioned above. [0045] In carrying out this operation gestalt, the ceramic paste for the conductive paste for the ceramic slurry for the ceramic green sheet 2 and an internal electrode 1 and the ceramic Green layer 5 for level difference absorption is prepared, respectively.

[0046] An above-mentioned ceramic slurry is produced dielectric ceramic powder, an organic binder, a plasticizer, and by mixing the organic solvent of a low-boiling point comparatively. In order to obtain the ceramic green sheet 2 from this ceramic slurry, for example, coating was carried out with the silicone resin as a remover etc., on a base material (not shown) like polyester film, a ceramic slurry is fabricated by a doctor blade method etc., and, subsequently is dried. Each thickness of the ceramic green sheet 2 is set to several 10 micrometers after desiccation.

[0047] On the principal plane of the above ceramic green sheets 2, it is formed with the thickness of about 3 micrometers [ after an internal electrode's 1 drying ] so that it may be distributed over two or more places. An internal electrode 1 gives a conductive paste by screen-stencil etc., and is formed by drying this. This internal

electrode 1 has predetermined thickness, respectively, therefore the level difference by this thickness is brought about on the ceramic green sheet 2.

[0048] Next, it is on the principal plane of the ceramic green sheet 2, and the ceramic Green layer 5 for level difference absorption is formed in the field in which the internal electrode 1 is not formed so that the level difference by the thickness of the internal electrode 1 mentioned above may be lost substantially. The ceramic Green layer 5 for level difference absorption has the negative pattern of an internal electrode 1, is formed by giving the ceramic paste which mentioned above by screen-stencil etc., and, subsequently is dried. The ceramic paste used here serves as the description in this invention, and is later mentioned about that detail.

[0049] After forming the ceramic Green layer 5 for level difference absorption in reverse, you may make it form an internal electrode 1, although the ceramic Green layer 5 for level difference absorption was formed in the explanation mentioned above after forming an internal electrode 1.

[0050] As mentioned above, the composite structure 6 with which the internal electrode 1 and the ceramic Green layer 5 for level difference absorption were formed on the ceramic green sheet 2 as shown in <u>drawing 2</u> Two or more preparation is carried out, and after these composite structures 6 exfoliate from a base material, they are cut by suitable magnitude. Raw layered product 3a as shows a part to <u>drawing 1</u> is produced by accumulating only predetermined number of sheets and accumulating further the ceramic green sheet with which the internal electrode and the ceramic Green layer for level difference absorption are not formed up and down.

[0051] After this raw layered product 3a is pressed in the direction of a laminating, as it is shown in <u>drawing 3</u>, it is cut by the magnitude which should be set to layered product chip 4a for each stacked type ceramic condenser, and, subsequently a multilayer capacitor is completed by giving a baking process and forming an external electrode eventually, after passing through a debinder process.

[0052] As mentioned above, by forming the ceramic Green layer 5 for level difference absorption Between the part in which an internal electrode 1 is located in raw layered product 3a as a part is shown in <u>drawing 1</u>, and the parts which are not so, Or as the difference of the thickness between the part by which the a large number array of the internal electrode 1 is comparatively carried out in the direction of a laminating, and the part which is not so stops arising substantially and it is shown in <u>drawing 3</u>, in layered product chip 4a, it is hard coming to generate deformation [ \*\*\*\* / un-]. consequently, the problem of a structure defect and short [ poor ], such as delamination and a minute crack, can be made hard to produce in the obtained stacked type ceramic condenser. [0053] The description is in this invention to contain the antistatic agent in the ceramic paste for forming the ceramic Green layer 5 for level difference absorption.

[0054] As an antistatic agent, a surfactant is used advantageously. As such a surface active agent, there is an ion mold surface active agent, such as a quarternary-ammonium-salt mold cation system high molecular compound, a sulfonic acid type anion system high molecular compound, a phosphoric ester mold anion system high molecular compound, a sulfate mold anion system high molecular compound, or a betaine mold both-sexes high molecular compound, a polyethylene-glycol mold high molecular compound, or a polyhydric-alcohol mold high molecular compound.

[0055] When using the polyethylene-glycol mold high molecular compound or polyhydric-alcohol mold high molecular compound mentioned above, the ester compound or an ethyleneoxide compound may be used. [0056] More specifically as a quarternary-ammonium-salt mold cation system high molecular compound, an alkyl trimethylammonium salt, an alkyl dimethylbenzyl ammonium salt, SAPAMIN mold quarternary ammonium salt, or an alkyl pilus JIUMU salt can be used.

[0057] More specifically as a sulfonic acid type anion system high molecular compound, the alkyl-benzene-sodium-sulfonate, oil solubility alkyl-benzene-sodium-sulfonate, alpha-olefin sulfonate, and Igepon T mold or sulfo succinic-acid diester sodium salt can be used.

[0058] More specifically as a phosphoric ester mold anion system high molecular compound, higher-alcohol phosphoric-acid monoester disodium salt, higher-alcohol phosphoric-acid diester sodium salt, or the phosphate of a higher-alcohol ethyleneoxide addition product can be used.

[0059] More specifically as a sulfate mold anion system high molecular compound, fatty alcohol sulfate, a high-class alkyl ether sulfate salt, sulfation aliphatic series ester, a sulfation fatty acid, or a sulfation olefin can be used.

[0060] More specifically as a betaine mold both-sexes high molecular compound, an alkyldimethyl betaine etc.

can be used.

[0061] More specifically as a polyethylene-glycol mold high molecular compound, a higher-alcohol ethyleneoxide addition product, an alkylphenol ethyleneoxide addition product, a fatty-acid ethyleneoxide addition product, a polyhydric-alcohol fatty-acid-ester ethyleneoxide addition product, a high-class alkylamine ethyleneoxide addition product, a fatty-acid amide ethyleneoxide addition product, the ethyleneoxide addition product of fats and oils, or a polypropylene-glycol ethyleneoxide addition product can be used.

[0062] More specifically as a polyhydric-alcohol mold high molecular compound, the fatty acid ester of

glycerol, the fatty acid ester of pentaerythritol, a sorbitol and the fatty acid ester of sorbitan, the fatty acid ester of cane sugar, the alkyl ether of polyhydric alcohol, or the fatty-acid amide of alkanolamines can be used. [0063] Although the addition of an antistatic agent is based also on the class of antistatic agent, it is desirable to be chosen to an organic binder, 0.01 % of the weight to 10% of the weight, so that it may become 0.5 % of the weight - 3 % of the weight preferably. If this is added superfluously, since an antistatic agent will worsen the surface characteristic of the ceramic Green layer 5 for level difference absorption, stopping in a suitable amount is desirable.

[0064] By adding an antistatic agent to the ceramic paste for forming the ceramic Green layer 5 for level difference absorption, static electricity charged in the internal electrode 1 and the ceramic green sheet 2 which are united not only with the ceramic Green layer 5 for level difference absorption but with the ceramic Green layer 5 for level difference absorption is removable.

[0065] As mentioned above, if static electricity charged in the ceramic green sheet 2 is removable, when the ceramic green sheet 2 with which the ceramic Green layer 5 for level difference absorption was formed is accumulated and pressed, it can prevent advantageously that the ceramic green sheet 2 bends [ a location gap or ] by static electricity.

[0066] Moreover, problems, such as breakage of the ceramic green sheet 2 at the time of exfoliation, can be made hard for exfoliation of the ceramic green sheet 2 from the base material used when fabricating the ceramic green sheet 2 to become easy, consequently to produce.

[0067] Moreover, a contaminant etc. can be made hard for a minute contaminant etc. to stop being able to adhere to the ceramic green sheet 2 easily, and to mix between the ceramic green sheet 2 and the ceramic green sheet 2.

[0068] Moreover, the special process for the destaticization by which have been needed when an antistatic agent is not added by the ceramic paste can be skipped.

[0069] In this invention, the ceramic paste for the ceramic Green layer 5 for level difference absorption is preferably manufactured by the following approaches.

[0070] That is, in order to manufacture a ceramic paste, primary distribution processes which carry out distributed processing of the primary mixture which contains ceramic powder and the 1st organic solvent at least, and secondary distribution processes which carry out distributed processing of the secondary mixture which added the organic binder and the antistatic agent to the primary mixture which passed through this primary distribution process at least are carried out.

[0071] Thus, since the organic binder is not yet added at primary distribution processes, it is easy to make distributed processing under hypoviscosity possible, therefore to raise the dispersibility of ceramic powder. At this primary distribution process, while the air which is sticking to the front face of ceramic powder can consider as the condition of the 1st organic solvent having permuted and having fully wet ceramic powder by the 1st organic solvent, the state of aggregation of ceramic powder can fully be cracked.

[0072] Moreover, at secondary distribution processes, maintaining the high dispersibility of the ceramic powder obtained at primary distribution processes as mentioned above, enough and homogeneity can be made to mix an organic binder, and the further grinding effectiveness of ceramic powder can also be expected.

[0073] By this desirable manufacture approach, the 2nd organic solvent with a relative vapor rate smaller than the 1st organic solvent is also used in addition to the 1st above-mentioned organic solvent. The additional charge of this 2nd organic solvent may be carried out also in the phase of secondary distribution processes, being added in the phase of primary distribution processes, even if are added in the phase of primary distribution processes, and added in the phase of secondary distribution processes.

[0074] And the 1st organic solvent is eventually removed selectively by heat-treating secondary mixture after secondary distribution processes.

[0075] Thus, while it is able to make viscosity of secondary mixture comparatively low also in the phase of secondary distribution processes since clearance of the 1st organic solvent is carried out after secondary distribution processes, therefore being able to maintain distributed effectiveness comparatively highly, the solubility of the organic binder added in the phase of secondary distribution processes which were mentioned above can be raised.

[0076] As an organic solvent, the ceramic paste obtained as mentioned above contains only the 2nd organic solvent substantially, even if the 1st organic solvent may remain slightly. Since the relative vapor rate is smaller than the 1st organic solvent, the 2nd organic solvent makes it possible to be able to hold down the rate of drying of a ceramic paste to below a predetermined value, for example, to apply screen-stencil satisfactory.

[0077] At primary distribution processes and secondary distribution processes which are carried out in the above-mentioned desirable manufacture approach, distributed processing can be carried out with the application

above-mentioned desirable manufacture approach, distributed processing can be carried out with the application of the usual distributed-processing machine which uses media like a ball mill, for example.

[0078] What is necessary is for there to be various things and just to choose, respectively what is used as the

[00/8] What is necessary is for there to be various things and just to choose, respectively what is used as the thing and the 2nd organic solvent which are used as the 1st organic solvent in consideration of the relative vapor rate of such an organic solvent in this manufacture approach, as an organic solvent used as the 1st organic solvent or 2nd organic solvent.

[0079] As an example of such an organic solvent, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, Hydrocarbons, such as ketones, such as an acetone, toluene, benzene, a xylene, and normal hexane Alcohols, such as a methanol, ethanol, isopropanol, a butanol, and amyl alcohol, Ester, such as ethyl acetate, butyl acetate, and isobutyl acetate, diisopropyl keton, Ethyl Cellosolve, butyl Cellosolve, Cellosolve acetate, methyl Cellosolve acetate, Butyl carbitol, a cyclohexanol, pine oil, a dihydroterpineol, Chlorinated hydrocarbons, such as ketones, such as an isophorone, a terpineol, the SHIPRO pyrene glycol, and dimethyl phthalate, ester, hydrocarbons, alcohols, and a methylene chloride, and such mixture are mentioned.

[0080] The organic solvent with which the relative vapor rate in 20 degrees C becomes 150 or more still more preferably 100 or more as the 1st organic solvent is chosen more preferably. It is for finishing promptly clearance of the 1st organic solvent in a clearance process. In addition, with a relative vapor rate, it is a relative vapor rate when setting the vapor rate of acetic-acid normal butyl (126.5 degrees C of boiling points) to 100. [0081] as 100 or more organic solvents, a methyl ethyl ketone (relative vapor rate 465), methyl isobutyl ketone (said -- 145), an acetone (said -- 720), toluene (said -- 195), benzene (said -- 500), a methanol (said -- 370), ethanol (said -- 203), isopropanol (said -- 205), ethyl acetate (said -- 525), isobutyl acetate (said -- 152), butyl acetate (said -- 100), and such mixture are mentioned for the relative vapor rate suitable for the 1st organic solvent, for example.

[0082] On the other hand, the organic solvent with which the relative vapor rate in 20 degrees C becomes 50 or less as the 2nd organic solvent is chosen more preferably. It is for making screen-stencil nature good.
[0083] The relative vapor rate suitable for the 2nd organic solvent as 50 or less organic solvent for example, diisopropyl keton (relative vapor rate 49) and methyl Cellosolve acetate (said -- 40) -- Cellosolve acetate (said -- 24), butyl Cellosolve (said -- 10), and a cyclohexanol (said -- 10 or less) -- Pine oil (said 10 less or equals), a dihydroterpineol (said 10 less or equals), An isophorone (said 10 less or equals), a terpineol (said 10 less or equals), the SHIPRO pyrene glycol (said 10 less or equals), dimethyl phthalate (said 10 less or equals), butyl carbitols (said 40 less or equals), and such mixture are mentioned.

[0084] In addition, it is [ each selection of the 1st and 2nd organic solvents ] easier it to be also possible for in choosing the 1st and 2nd organic solvents, respectively, for it not to be based on a relative vapor rate as mentioned above, but to be based on the boiling point, and to be rather based on the boiling point. If the combination to which the former boiling point becomes lower than the latter boiling point as the 1st and 2nd organic solvents is chosen when based on the boiling point, in most, combination to which the former relative vapor rate becomes larger than the latter relative vapor rate can be selected.

[0085] Although mentioned as an example of the organic solvent mentioned above, if each boiling point is shown in a parenthesis about some A methyl ethyl ketone (79.6 degrees C), methyl isobutyl ketone (118.0 degrees C), An acetone (56.1 degrees C), toluene (111.0 degrees C), benzene (79.6 degrees C), A methanol (64.5 degrees C), ethanol (78.5 degrees C), isopropanol (82.5 degrees C), Ethyl acetate (77.1 degrees C), isobutyl acetate (118.3 degrees C), diisopropyl keton (143.5 degrees C), Methyl Cellosolve acetate (143 degrees C), Cellosolve acetate (156.2 degrees C), Butyl Cellosolve (170.6 degrees C), a cyclohexanol (160 degrees C),

Although it becomes pine oil (195-225 degrees C), a dihydroterpineol (210 degrees C), an isophorone (215.2 degrees C), a terpineol (219.0 degrees C), the SHIPRO pyrene glycol (231.8 degrees C), and dimethyl phthalate (282.4 degrees C) What is necessary is just to choose the 1st and 2nd organic solvents based on such the boiling point, respectively.

[0086] When choosing the combination of the 1st and 2nd organic solvents according to the difference of the boiling point which was mentioned above, as for the difference of the boiling point of the 1st organic solvent, and the boiling point of the 2nd organic solvent, it is desirable that it is 50 degrees C or more. In a clearance process, it is for making easier alternative clearance of only the 1st organic solvent by heat-treatment.

[0087] When screen-stencil nature is taken into consideration about the 2nd organic solvent of the high-boiling point mentioned above, it is desirable to have the boiling point 150 degrees C or more, and it is more desirable to have the boiling point which is about 200-250 degrees C. When it is easy to dry a ceramic paste, therefore it is easy to produce the blinding of the mesh of a printing pattern at less than 150 degrees C and it exceeds another side and 250 degrees C, it is for being hard to dry a printing paint film, therefore carrying out a long duration important point to desiccation.

[0088] As an organic binder used in a ceramic paste, what is dissolved in an organic solvent at a room temperature is good. As such an organic binder, there are denaturation celluloses, such as polyacetals, such as a polyvinyl butyral and poly butyl butyral, Pori (meta) acrylic ester, and ethyl cellulose, alkyd, vinylidenes, polyethers, epoxy resins, urethane resin, polyamide resin, polyimide resin, polyamidoimide resin, polyester resin, Pori Sall John resin, liquid crystal polymers, poly imidazole resin, and poly oxazoline resin, for example. [0089] The addition of an organic binder is preferably chosen to 3 - 10% of the weight one to 20% of the weight to ceramic powder.

[0090] As for primary mixture, in primary distribution processes mentioned above, it is desirable that an organic dispersant is included. That is, in primary mixture, in the condition of having diluted with the 1st organic solvent or 1st and 2nd organic solvents, if an organic dispersant is added, the dispersibility of ceramic powder will improve more.

[0091] Especially as an above-mentioned organic dispersant, although not limited, as for molecular weight, from the point of dispersibility, it is desirable that it is 10,000 or less. an anion system, a cation system, and the Nonion system -- although any are sufficient, polyacrylic acid, its ammonium salt, a polyacrylic ester copolymer, polyethylene oxide, polyoxyethylene alkyl amyl ether, fatty-acid JIETANORUAMAIDO, polyethyleneimine, the polyoxypropylene monoallyl monobutyl ether, the copolymer of a maleic anhydride (and styrene), etc. are desirable.

[0092] The addition of an organic dispersant is preferably chosen to 0.5 - 2.0% of the weight 0.1 to 5% of the weight to ceramic powder.

[0093] Moreover, as for the ceramic powder contained in a ceramic paste, it is desirable that they are the ceramic powder contained in the ceramic slurry used in order to fabricate the ceramic green sheet 2, and the thing which has the same presentation substantially. It is for making a degree of sintering in agreement between the ceramic Green layer 5 for level difference absorption, and the ceramic green sheet 2.

[0094] In addition, I hear that it is the same that a principal component has the same presentation substantially [a \*\*\*\*\*], and it is. For example, even if accessory constituents, such as a minute amount addition metallic oxide and glass, differ, it can be said that it has the same presentation substantially. Moreover, the ceramic powder contained in the ceramic paste for the ceramic Green layer 5 for level difference absorption if the ceramic powder contained in the ceramic green sheet 2 is the thing of the range which satisfies X7R property specified by the B weighting specified by JIS about the temperature characteristic of electrostatic capacity and EIA standard also has a the same principal component, and the accessory constituent may be different as long as it satisfies B weighting and X7R property.

[0095] <u>Drawing 4</u> is the perspective view disassembling and showing the element which constitutes the raw layered product 13 prepared in order to obtain the layered product chip 12 with which the laminating inductor 11 which is for explaining the manufacture approach of the laminating inductor as other operation gestalten of this invention, and showed the appearance to <u>drawing 5</u> with the perspective view, and which was manufactured by this manufacture approach is equipped.

[0096] It has 18 and 19 and the raw layered product 13 is obtained two or more ceramic green sheets 14, 15, 16, and 17, --, by carrying out the laminating of these ceramic green sheets 14-19.

[0097] The ceramic green sheets 14-19 fabricate the ceramic slurry containing magnetic-substance ceramic powder with a doctor blade method etc., and are obtained by drying. Each thickness of the ceramic green sheets 14-19 is set to 10-30 micrometers after desiccation.

[0098] the coil prolonged in a coiled form so that it may explain to the ceramic green sheets 15-18 located in the medium among the ceramic green sheets 14-19 in a detail below -- a conductor -- the film and the ceramic Green layer for level difference absorption are formed.

[0099] first -- the ceramic green sheet 15 top -- a coil -- a conductor -- the film 20 is formed. a coil -- a conductor -- the film 20 is formed so that the 1st edge may reach even the edge of the ceramic green sheet 15. a coil -- a conductor -- the 2nd edge of the film 20 -- a beer hall -- a conductor 21 is formed.

[0100] such a coil -- a conductor -- the film 20 and a beer hall -- the ceramic green sheet 15 in order to form a conductor 21 -- a beer hall -- the coil after forming the breakthrough for a conductor 21 by approaches, such as laser or punching, -- a conductor -- the film 20 and a beer hall -- screen-stencil etc. gives the conductive paste used as a conductor 21, and drying is performed.

[0101] moreover, the coil mentioned above -- a conductor -- the level difference by the thickness of the film 20 is lost substantially -- as -- the principal plane top of the ceramic green sheet 15 -- it is -- a coil -- a conductor -- the ceramic Green layer 22 for level difference absorption is formed in the field in which the film 20 is not formed. In addition to magnetic-substance ceramic powder, an organic solvent, and an organic binder, the ceramic Green layer 22 for level difference absorption gives the ceramic paste containing the antistatic agent which serves as the description in this invention by screen-stencil etc., and is formed by drying.

[0102] next, the approach mentioned above on the ceramic green sheet 16 and the same approach -- a coil -- a conductor -- the film 23 and a beer hall -- a conductor 24 and the ceramic Green layer 25 for level difference absorption are formed. a coil -- a conductor -- the beer hall which mentioned the 1st edge of the film 23 above -- a conductor 21 -- minding -- a coil -- a conductor -- it connects with the 2nd edge of the film 20. a beer hall -- a conductor 24 -- a coil -- a conductor -- it is formed in the 2nd edge of the film 23.

[0103] next -- the ceramic green sheet 17 top -- the same -- a coil -- a conductor -- the film 26 and a beer hall -- a conductor 27 and the ceramic Green layer 28 for level difference absorption are formed. a coil -- a conductor -- the beer hall which mentioned the 1st edge of the film 26 above -- a conductor 24 -- minding -- a coil -- a conductor -- it connects with the 2nd edge of the film 23. a beer hall -- a conductor 27 -- a coil -- a conductor -- it is formed in the 2nd edge of the film 26.

[0104] The laminating of the ceramic green sheets 16 and 17 mentioned above is repeated two or more times if needed.

[0105] next -- the ceramic green sheet 18 top -- a coil -- a conductor -- the film 29 and the ceramic Green layer 30 for level difference absorption are formed. a coil -- a conductor -- the beer hall which mentioned the 1st edge of the film 29 above -- a conductor 27 -- minding -- a coil -- a conductor -- it connects with the 2nd edge of the film 26. a coil -- a conductor -- the film 29 is formed so that the 2nd edge may reach even the edge of the ceramic green sheet 18.

[0106] in addition, the coil mentioned above -- a conductor -- each thickness of film 20, 23, 26, and 29 is set to about 30 micrometers after desiccation.

[0107] two or more coils prolonged in an each coiled form in the raw layered product 13 obtained by carrying out the laminating of two or more composite structures which contain such ceramic green sheets 14-19, respectively -- a conductor -- film 20, 23, 26, and 29 -- a beer hall -- sequential connection is made through conductors 21, 24, and 27 -- as a whole -- the coil of two or more turns -- a conductor is formed.

[0108] By calcinating the raw layered product 13, the layered product chip 12 for the laminating inductor 11 shown in <u>drawing 5</u> is obtained. In addition, although the raw layered product 13 is illustrated as a thing for obtaining one layered product chip 12 by <u>drawing 4</u>, it is produced as a thing for obtaining two or more layered product chips, and you may make it take out two or more layered product chips by cutting this.

[0109] subsequently, the coil mentioned above in each edge as for which the layered product chip 12 carries out phase opposite as shown in <u>drawing 5</u> -- a conductor -- the 1st edge of the film 20, and a coil -- a conductor -- the external electrodes 30 and 31 are formed and the laminating inductor 11 is completed by it so that it may connect with the 2nd edge of the film 29, respectively.

[0110] In the laminating inductor 11 explained with reference to the stacked type ceramic condenser explained with reference to <u>drawing 1</u> thru/or <u>drawing 3</u> or <u>drawing 4</u>, and <u>drawing 5</u> As ceramic powder contained in the

ceramic green sheet 2, 14-19, the ceramic Green layer 5 for level difference absorption, or 22, 25, 28 and 30 Typically, non-oxide system ceramic powder, such as oxide system ceramic powder, such as an alumina, a zirconia, a magnesia, titanium oxide, barium titanate, titanic-acid lead zirconate, and ferrite-manganese, silicon carbide, silicon nitride, and sialon, is mentioned. As a powder particle size, an average of 5 micrometers or less of things of a 1-micrometer globular form or the letter of grinding are used more preferably.

[0111] Below, this invention is more concretely explained based on the example of an experiment. [0112]

[The example 1 of an experiment] In producing the raw layered product for a stacked type ceramic condenser, the example 1 of an experiment is carried out in order to check the effectiveness in the laminating process at the time of including an antistatic agent in the ceramic paste used for formation of the ceramic Green layer for level difference absorption.

- [0113] 1. Dehydration desiccation was carried out after carrying out weighing capacity of preparation \*\*\*\*, the barium carbonate (BaCO3), and titanium oxide (TiO2) of ceramic powder so that it may become the mole ratio of 1:1, and carrying out wet blending using a ball mill. Subsequently, after carrying out temporary quenching at the temperature of 1000 degrees C for 2 hours, dielectric ceramic powder was obtained by grinding.
- [0114] 2. With the ceramic powder 100 weight section prepared for preparation of a ceramic slurry, and the production place of a ceramic green sheet, and the polyvinyl-butyral (inside polymerization article) 7 weight section, the DOP(dioctyl phthalate) 3 weight section, the methyl-ethyl-ketone 30 weight section, the ethanol 20 weight section, and the toluene 20 weight section were supplied to the ball mill with the ball 600 weight section made from a zirconia with a diameter of 1mm, wet blending was performed as a plasticizer, for 20 hours, and the ceramic slurry was obtained.
- [0115] And to this ceramic slurry, the doctor blade method was applied, the ceramic green sheet was fabricated, and it dried for 5 minutes at 80 degrees C. The thickness of the obtained ceramic green sheet was about 10 micrometers.
- [0116] 3. After kneading the metal powder 100 weight section of preparation Ag/Pd=70/30 of a conductive paste, the ethyl cellulose 4 weight section, the alkyd-resin 2 weight section, the Ag metal resinate 3 weight section (17.5 weight sections as Ag), and the butyl carbitol acetate 35 weight section with 3 rolls, the terpineol 35 weight section was added and viscosity control was performed.
- [0117] 4. the preparation (1) examples 1-3 of the ceramic paste for the ceramic Green layer for level difference absorption -- the dielectric ceramic powder 100 weight section prepared previously, the methyl-ethyl-ketone (relative vapor rate 465) 70 weight section, and the ball 600 weight section made from a zirconia with a diameter of 1mm were supplied to the ball mill, and wet blending was performed for 16 hours. Next, ceramic slurry mixture was obtained by adding the terpineol (ten or less relative vapor rate) 40 weight section of 220 degrees C of boiling points, the organic binder 10 weight section, and the antistatic-agent 0.5 weight section in the same pot, and mixing further in it for 16 hours.
- [0118] The mixture of a polyvinyl butyral and cellulose ester was used as an above-mentioned organic binder. While a butyral radical was 70-mol % and an acetyl group was five-mol % as a polyvinyl butyral, more specifically, ethyl cellulose (49% of ethoxyl content) was used as cellulose ester using the polymerization article.
- [0119] Moreover, as an above-mentioned antistatic agent, in the example 1, the alkyl trimethylammonium salt was used in the example 2, and sodium dodecylbenzenesulfonate was used by nonyl phenol ethyleneoxide and the example 3, respectively.
- [0120] Subsequently, by being [ 60-degree C ] under hot bath, and carrying out vacuum distillation of the above-mentioned ceramic slurry mixture by the evaporator for 2 hours, the methyl ethyl ketone was removed thoroughly and the ceramic paste was obtained.
- [0121] (2) The dielectric ceramic powder 100 weight section prepared for the example point of a comparison, the methyl-ethyl-ketone (relative vapor rate 465) 70 weight section, and the ball 600 weight section made from a zirconia with a diameter of 1mm were supplied to the ball mill, and wet blending was performed for 16 hours. Next, ceramic slurry mixture was obtained by adding the terpineol (ten or less relative vapor rate) 40 weight section of 220 degrees C of boiling points, and the organic binder 10 weight section in the same pot, and mixing further in it for 16 hours.
- [0122] What was used in examples 1-3 as an organic binder, and the same thing were used.

[0123] Subsequently, by being [ 60-degree C ] under hot bath, and carrying out vacuum distillation of the above-mentioned ceramic slurry mixture by the evaporator for 2 hours, the methyl ethyl ketone was removed thoroughly and the ceramic paste was obtained.

[0124] 5. In order to form an internal electrode on the principal plane of the ceramic green sheet prepared for the production place of a raw layered product, the conductive paste was screen-stenciled and it dried for 10 minutes at 80 degrees C. In addition, the dimension, configuration, and location of an internal electrode were made into arbitration. Next, in order to form the ceramic Green layer for level difference absorption on the principal plane of a ceramic green sheet, each ceramic paste concerning examples 1-3 and the example of a comparison was screen-stenciled, and it dried for 10 minutes at 80 degrees C. It was made for each thickness of an internal electrode and the ceramic Green layer for level difference absorption to be set to about 3 micrometers.

[0125] Next, the ceramic green sheet of 200 sheets which forms the internal electrode and the ceramic Green layer for level difference absorption as mentioned above was accumulated using automatic laminating equipment, without performing electric discharge processing, and the raw layered product used as a sample was produced.

[0126] Automatic laminating equipment is equipment for carrying out each process for supply of a ceramic green sheet, exfoliation of the carrier film as a base material, the cut of a ceramic green sheet, and the pile of a ceramic green sheet. At the cut process, the 15cmx15cm ceramic green sheet was cut into 13.5cmx13.5cm magnitude. Moreover, reduced pressure maintenance performed maintenance of the ceramic green sheet within automatic laminating equipment.

[0127] 6. The laminating percent defective was evaluated about the raw layered product concerning the examples 1-3 and the example of a comparison which are the assessment \*\*\*\* of a property, and were made and acquired. It asked for the laminating percent defective as follows.

[0128] Namely, the count which woke up the simultaneous gas supply pressure failure of a ceramic green sheet by adhesion by static electricity in the supply process of a ceramic green sheet in production of the raw layered product using automatic laminating equipment, The count which caused the poor exfoliation by static electricity in the exfoliation process of a carrier film, The count which started the poor contamination of the cut lug by static electricity in the cut process, The count which started the poor laminating by static electricity in the laminating process was totaled, it \*\*(ed) by the ceramic green sheet number of sheets of the whole which covered this sum total over automatic laminating equipment, and what did % conversion of that quotient was made into the laminating percent defective.

[0129] The result is shown in a table 1.

[0130]

[A table 1]

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例
積層不良率(%)	0.5	2.5	2.0	18

[0131] From the result shown in a table 1, examples 1-3 are understood that a laminating percent defective is very low as compared with the example of a comparison.

[0132] When it compares among examples 1-3, especially the laminating percent defective of the example 1 using the alkyl trimethylammonium salt as an antistatic agent is low. This shows that especially the antistatic effectiveness of an alkyl trimethylammonium salt or a quarternary-ammonium-salt mold cation system high molecular compound is excellent.

[0133] In addition, also in the example 2 using nonyl phenol ethyleneoxide as an antistatic agent, and the example 3 using sodium dodecylbenzenesulfonate, the laminating percent defective is quite low compared with the example of a comparison which did not use an antistatic agent.

[0134]

[The example 2 of an experiment] The example 2 of an experiment is carried out in order to investigate the relation between the thickness of a ceramic green sheet, and a laminating percent defective.

[0135] In this example 2 of an experiment, the ceramic paste concerning the example 1 in the above-mentioned example 1 of an experiment and the ceramic paste concerning the example of a comparison were used.

[0136] Moreover, in "production [2.] of preparation [ of a ceramic slurry ], and ceramic green sheet" process in

the example 1 of an experiment, except for having produced the ceramic green sheet which is three kinds whose thickness after desiccation is 2 micrometers, 3 micrometers, and 10 micrometers, the same process as the case of the example 1 of an experiment mentioned above was carried out, the raw layered product was produced, and the same approach as the case of the example 1 of an experiment estimated the laminating percent defective. [0137] The result is shown in a table 2. [0138]

[A table 2]

		実施例1		比較例		
セラミックグリーンシート	2	3	10	2	3	10
厚み(μm) 特殊不自安(α)	10	0.5	O.F.	85	50	18
積層不良率(%)	1.0	0.5	0.5	80	Đ.	10

[0139] From the result shown in a table 2, when it compares between the ceramic green sheets of the same thickness, an example 1 is first understood that a laminating percent defective is very low compared with the example of a comparison. This is the same as that of the result shown in the table 1 in the example 1 of an experiment.

[0140] Moreover, in each of an example 1 and the example of a comparison, there is an inclination for a laminating percent defective to become high, so that the thickness of a ceramic green sheet becomes thin. However, especially in the example of a comparison, when thickness of a ceramic green sheet is made thin to 2 micrometers, even if the inclination is remarkable, and thickness of a ceramic green sheet is made thin to 2 micrometers in the example 1 to the very high laminating percent defective of 85% having been shown, it should note were able to hold down the laminating percent defective to the low value of 1.0%.

[0141] Although the above example of an experiment was a thing when dielectric ceramic powder is used as ceramic powder contained in the ceramic paste concerning this invention, even if it is not influenced by the electrical characteristics of the ceramic powder used and for example, magnetic-substance ceramic powder, insulator ceramic powder, or piezo electric crystal ceramic powder is used [ therefore ] for it, it can obtain the ceramic paste which can expect the same effectiveness by this invention.

[Effect of the Invention] As mentioned above, since the antistatic agent is contained in the ceramic paste for forming the ceramic Green layer for level difference absorption according to this invention, static electricity charged in the internal-circuitry element film and ceramic green sheet which are united not only with the ceramic Green layer for level difference absorption but with the ceramic Green layer for level difference absorption is removable.

[0143] Therefore, when accumulating the ceramic green sheet with which the ceramic Green layer for level difference absorption was formed, it can prevent advantageously that a ceramic green sheet bends [ a location gap or ] by static electricity.

[0144] Moreover, problems, such as breakage of the ceramic green sheet at the time of exfoliation, can be made hard for exfoliation of the ceramic green sheet from the base material used when fabricating a ceramic green sheet to become easy, consequently to produce.

[0145] Moreover, a contaminant etc. can be made hard to mix between the ceramic green sheets which a minute contaminant etc. stops being able to adhere to a ceramic green sheet easily, and adjoin it.

[0146] Moreover, the special process for the destaticization by which have been needed when an antistatic agent is not added by the ceramic paste can be skipped.

[0147] Since it is such, according to this invention, it sets to laminating mold ceramic electronic parts. In order to form the ceramic Green layer for level difference absorption in the field in which it is on the principal plane of a ceramic green sheet, and the internal-circuitry element film is not formed so that the level difference by the thickness of the internal-circuitry element film may be lost substantially By using the above ceramic pastes, it is hard to produce a poor laminating and the laminating mold ceramic electronic parts which have a good laminating condition can be manufactured with high dependability.

[0148] Moreover, although the lamination of a ceramic green sheet progresses, since the dependability over a good laminating condition may be maintained according to this invention It becomes possible to fully correspond to the demand of the miniaturization of laminating mold ceramic electronic parts, and lightweight-

izing. When a miniaturization and large-capacity-izing of a stacked type ceramic condenser can be advantageously attained when this invention is applied to a stacked type ceramic condenser, and this invention is applied to a laminating inductor, miniaturization of a laminating inductor and high inductance-ization can be attained advantageously.

[0149] Primary distribution processes which carry out distributed processing of the primary mixture which contains ceramic powder and the 1st organic solvent at least in this invention in manufacturing a ceramic paste, Secondary distribution processes which carry out distributed processing of the secondary mixture which added the organic binder and the antistatic agent to the primary mixture which passed through primary distribution processes at least, By heat-treating secondary mixture after the process which includes the 2nd organic solvent with a relative vapor rate smaller than the 1st organic solvent in primary mixture and/or secondary mixture, and secondary distribution processes When the clearance process which removes the 1st organic solvent selectively was carried out, the dispersibility of the ceramic powder contained in a ceramic paste should be excelled. [0150] Therefore, when it must have a high pattern precision and the very thin ceramic Green layer for level difference absorption must be formed, such a ceramic green sheet can be used advantageously. Moreover, laminating mold ceramic electronic parts without structure defects, such as a crack and delamination, are realizable.

[0151] Moreover, it sets to the manufacture approach of the laminating mold ceramic electronic parts concerning this invention. The ceramic slurry used in order to fabricate a ceramic green sheet If it is made for the ceramic powder contained in the ceramic paste for forming the ceramic Green layer for level difference absorption and the ceramic powder which has the same presentation substantially to be included The degree of sintering of a ceramic green sheet and the ceramic Green layer for level difference absorption can be made in agreement, and generating of the crack by the inequality of such a degree of sintering or delamination can be prevented.

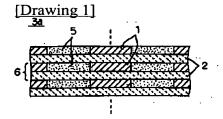
[Translation done.]

## \* NOTICES \*

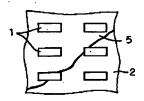
JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

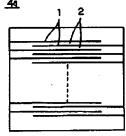
## **DRAWINGS**



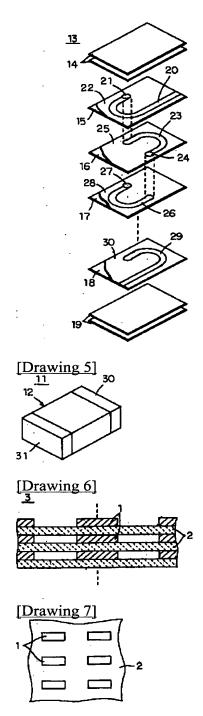


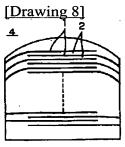


[<u>Drawing 3</u>]



[Drawing 4]





[Translation done.]

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-313672

(43) Date of publication of application: 25.10.2002

(51)Int.CI.

H01G 4/30 CO4B 35/00 H01F 17/00 H01F 41/04 H01G 4/12

(21)Application number: 2001-115050

(71)Applicant: MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing:

13.04.2001

(72)Inventor: SUZUKI HIROSHI

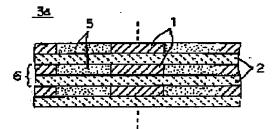
TANAKA SATORU

MIYAZAKI MAKOTO

(54) LAMINATED CERAMIC ELECTRONIC COMPONENT, METHOD OF MANUFACTURING THE SAME, CERAMIC PASTE, AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent breakage of a green sheet due to a failure in peeling off a ceramic green sheet from a supporting member because of a relatively strong influence of static electricity or due to steep bending after the peeling, as thinning of the layer progresses in the ceramic green sheet for manufacturing, for example, a laminated ceramic capacitor.

SOLUTION: A ceramic paste containing an antistatic agent in addition to ceramic powder, an organic solvent, and an organic binder, is used for forming a ceramic green layer 5 for step absorption on a main surface of a ceramic green sheet 2 to substantially eliminate the step caused by the thickness of inner electrodes 1.



#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-313672 (P2002-313672A)

(43)公開日 平成14年10月25日(2002.10.25)

(51) Int.Cl.7		識別記号		FΙ			รี	·-マコード(参考)
H01G	4/30	3 1 1		H 0 1	. G 4/30		311F	4G030
C 0 4 B	35/00			H01	F 17/00		D	5 E 0 0 1
H01F	17/00				41/04		С	5 E 0 6 2
	41/04			H 0 1	G 4/12		358	5 E O 7 O
H01G	4/12	3 5 8					364	5 E 0 8 2
		•	審査請求	未請求	請求項の数13	OL	(全 14 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-115050(P2001-115050)

(22)出願日 平成13年4月13日(2001.4.13)

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72)発明者 鈴木 宏始

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(72)発明者 田中 覚

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(74)代理人 100085143

弁理士 小柴 雅昭

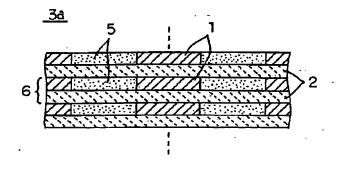
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 積層型セラミック電子部品およびその製造方法ならびにセラミックペーストおよびその製造方法

### (57)【要約】

【課題】 たとえば積層セラミックコンデンサを製造するために用いるセラミックグリーンシートの薄層化が進むほど、静電気が及ぼす影響が相対的に強くなり、支持体から剥離する際に剥離ミスが生じたり、剥離後に折れ曲がりが生じたりして、セラミックグリーンシートに破損がもたらされることがある。

【解決手段】 内部電極1の厚みによる段差を実質的になくすためにセラミックグリーンシート2の主面上に段差吸収用セラミックグリーン層5を形成するようにし、この段差吸収用セラミックグリーン層5の形成のために、セラミック粉末、有機溶剤および有機バインダに加えて、帯電防止剤を含む、セラミックペーストを用いる。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックスラリー、導電性ペーストおよびセラミックペーストをそれぞれ用意し、

前記セラミックスラリーを成形することによって得られたセラミックグリーンシートと、前記セラミックグリーンシートの主面上にその厚みによる段差をもたらすように部分的に前記導電性ペーストを付与することによって形成された内部回路要素膜と、前記内部回路要素膜の厚みによる段差を実質的になくすように前記セラミックグリーンシートの前記主面上であって前記内部回路要素膜が形成されない領域に前記セラミックペーストを付与することによって形成された段差吸収用セラミックグリーン層とを備える、複数の複合構造物を作製し、

複数の前記複合構造物を積み重ねることによって、生の 積層体を作製し、

前記生の積層体を焼成する、各工程を備える、積層型セラミック電子部品の製造方法であって、

前記セラミックペーストとして、セラミック粉末と、有機溶剤と、有機パインダと、帯電防止剤とを含むものを用いる、積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項2】 前記帯電防止剤として、界面活性剤が用いられる、請求項1に記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項3】 前記界面活性剤は、4級アンモニウム塩型カチオン系高分子化合物である、請求項2に記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項4】 前記セラミックペーストを用意する工程は、

少なくともセラミック粉末と第1の有機溶剤とを含む1次混合物を分散処理する1次分散工程と、

前記1次分散工程を経た前記1次混合物に少なくとも前記有機バインダおよび前記帯電防止剤を加えた2次混合物を分散処理する2次分散工程と、

前記第1の有機溶剤より相対蒸発速度が小さい第2の有機溶剤を前記1次混合物および/または前記2次混合物に含ませる工程と、

前記2次分散工程の後、前記2次混合物を加熱処理することによって、前記第1の有機溶剤を選択的に除去する除去工程とを備える、

請求項1ないし3のいずれかに記載の積層型セラミック 電子部品の製造方法。

【請求項5】 前記セラミックスラリーは、前記セラミックペーストに含まれる前記セラミック粉末と実質的に同じ組成を有するセラミック粉末を含む、請求項1ないし4のいずれかに記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項6】 前記セラミックスラリーおよび前記セラミックペーストにそれぞれ含まれるセラミック粉末は、ともに、誘電体セラミック粉末である、請求項1ないし5のいずれかに記載の積層型セラミック電子部品の製造

方法。

【請求項7】 前記内部回路要素膜は、互いの間に静電容量を形成するように配置される内部電極であり、前記積層型セラミック電子部品は、積層セラミック電子部品サである、請求項6に記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項8】 前記セラミックスラリーおよび前記セラミックペーストにそれぞれ含まれるセラミック粉末は、ともに、磁性体セラミック粉末である、請求項1ないし5のいずれかに記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項9】 前記内部回路要素膜は、コイル状に延びるコイル導体膜であり、前記積層型セラミック電子部品は、積層インダクタである、請求項8に記載の積層型セラミック電子部品の製造方法。

【請求項10】 請求項1ないし9のいずれかに記載の 製造方法によって得られた、積層型セラミック電子部 品。

【請求項11】 積層型セラミック電子部品を製造するために、セラミックグリーンシートの主面上にその厚みによる段差をもたらすように部分的に導電性ペーストを付与することによって形成された内部回路要素膜の厚みによる段差を実質的になくすように前記セラミックグリーンシートの前記主面上であって前記内部回路要素膜が形成されない領域に段差吸収用セラミックグリーン層を形成するために用いるセラミックペーストであって、

セラミック粉末と、有機溶剤と、有機パインダと、帯電 防止剤とを含む、セラミックペースト。

【請求項12】 積層型セラミック電子部品を製造するために、セラミックグリーンシートの主面上にその厚みによる段差をもたらすように部分的に導電性ペーストを付与することによって形成された内部回路要素膜の厚みによる段差を実質的になくすように前記セラミックグリーンシートの前記主面上であって前記内部回路要素膜が形成されない領域に段差吸収用セラミックグリーン層を形成するために用いるセラミックペーストの製造方法であって、

少なくともセラミック粉末と第1の有機溶剤とを含む1次混合物を分散処理する1次分散工程と、

前記1次分散工程を経た前記1次混合物に少なくとも有機パインダおよび帯電防止剤を加えた2次混合物を分散処理する2次分散工程と、

前記第1の有機溶剤より相対蒸発速度が小さい第2の有機溶剤を前記1次混合物および/または前記2次混合物に含ませる工程と、

前記2次分散工程の後、前記2次混合物を加熱処理する ことによって、前記第1の有機溶剤を選択的に除去する 除去工程とを備える、セラミックペーストの製造方法。

【請求項13】 請求項12に記載の製造方法によって得られた、セラミックペースト。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】この発明は、積層型セラミック電子部品およびその製造方法ならびにセラミックペーストおよびその製造方法に関するもので、特に、セラミック層間に形成される内部回路要素膜の厚みに起因する段差を吸収するために内部回路要素膜パターンのネガティブパターンをもって形成された段差吸収用セラミック層を備える、積層型セラミック電子部品およびその製造方法、ならびに、段差吸収用セラミック層を形成するのに有利に用いられるセラミックペーストおよびその製造方法に関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】たとえば積層セラミックコンデンサのような積層型セラミック電子部品を製造しようとするとき、複数のセラミックグリーンシートが用意され、これらセラミックグリーンシートが積み重ねられる。特定のセラミックグリーンシート上には、得ようとする積層型セラミック電子部品の機能に応じて、コンデンサ、抵抗、インダクタ、バリスタ、フィルタ等を構成するための導体膜、抵抗体膜のような内部回路要素膜が形成されている。

【0003】近年、移動体通信機器をはじめとする電子機器は、小型化かつ軽量化が進み、このような電子機器において、たとえば積層型セラミック電子部品が回路素子として用いられる場合、このような積層型セラミック電子部品に対しても、小型化および軽量化が強く要求されるようになっている。たとえば、積層セラミックコンデンサの場合には、小型化かつ大容量化の要求が高まっている。

【0004】積層セラミックコンデンサを製造しようとする場合、典型的には、誘電体セラミック粉末、有機バインダ、可塑剤および有機溶剤を混合してセラミックスラリーを作製し、このセラミックスラリーを、剥離剤としてのシリコーン樹脂等によってコーティングされた、たとえばポリエステルフィルムのような支持体上で、ドクターブレード法等を適用して、たとえば厚さ数 10μmのシート状となるように成形することによって、セラミックグリーンシートが乾燥される。

【0005】次に、上述したセラミックグリーンシートの主面上に、互いに間隔を隔てた複数のパターンをもって、導電性ペーストをスクリーン印刷によって付与し、これを乾燥することにより、内部回路要素膜としての内部電極がセラミックグリーンシート上に形成される。図7には、上述のように複数箇所に分布して内部電極1が形成されたセラミックグリーンシート2の一部が平面図で示されている。

【0006】次に、セラミックグリーンシート2が支持体から剥離され、適当な大きさに切断された後、図6に

一部を示すように、所定の枚数だけ積み重ねられ、さらに、この積み重ねの上下に内部電極を形成していないセラミックグリーンシートが所定の枚数だけ積み重ねられることによって、生の積層体3が作製される。

【0007】この生の積層体3は、積層方向にプレスされた後、図8に示すように、個々の積層セラミックコンデンサのための積層体チップ4となるべき大きさに切断され、次いで、脱バインダ工程を経た後、焼成工程に付され、最終的に外部電極が形成されることによって、積層セラミックコンデンサが完成される。

【0008】このような積層セラミックコンデンサにおいて、その小型化かつ大容量化に対する要求を満足させるためには、セラミックグリーンシート2および内部電極1の積層数の増大およびセラミックグリーンシート2の薄層化を図ることが必要となってくる。

【0009】しかしながら、上述のような多層化および 薄層化が進めば進むほど、内部電極1の各厚みの累積の 結果、内部電極1が位置する部分とそうでない部分との 間、あるいは、内部電極1が積層方向に比較的多数配列 されている部分とそうでない部分との間での厚みの差が より顕著になり、たとえば、図8に示すように、得られ た積層体チップ4の外観に関しては、その一方主面が凸 状となるような変形が生じてしまう。

【0010】積層体チップ4において図8に示すような変形が生じていると、内部電極1が位置していない部分あるいは比較的少数の内部電極1しか積層方向に配列されていない部分においては、プレス工程の際に比較的大きな歪みがもたらされており、また、セラミックグリーンシート2間の密着性が劣っているため、焼成時に引き起こされる内部ストレスによって、デラミネーションや微小クラック等の構造欠陥が発生しやすい。

【0011】また、図8に示すような積層体チップ4の変形は、内部電極1を不所望に変形させる結果を招き、これによって、ショート不良が生じることがある。

【0012】このような不都合は、積層セラミックコンデンサの信頼性を低下させる原因となっている。

【0013】上述のような問題を解決するため、たとえば、図2に示すように、セラミックグリーンシート2上の内部電極1が形成されていない領域に、段差吸収用セラミックグリーン層5を形成し、この段差吸収用セラミックグリーン層5によって、セラミックグリーンシート2上での内部電極1の厚みによる段差を実質的になくすことが、たとえば、特開昭56-94719号公報、特開平3-74820号公報、特開平9-106925号公報等に記載されている。

【0014】上述のように、段差吸収用セラミックグリーン層5を形成することによって、図1に一部を示すように、生の積層体3aを作製したとき、内部電極1が位置する部分とそうでない部分との間、あるいは内部電極1が積層方向に比較的多数配列されている部分とそうで

ない部分との間での厚みの差が実質的に生じなくなり、 図3に示すように、得られた積層体チップ4aにおい て、図8に示すような不所望な変形が生じにくくなる。

【0015】その結果、前述したようなデラミネーションや微小クラック等の構造欠陥および内部電極1の変形によるショート不良といった問題を生じにくくすることができ、得られた積層セラミックコンデンサの信頼性を高めることができる。

【0016】また、前述したように、セラミックグリーンシート2は、たとえばポリエステルフィルムのような支持体(図示せず。)上で成形され、積み重ねにあたっては、支持体から剥離されなければならないが、積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化を進めるためにセラミックグリーンシート2の薄層化が進むほど、その強度が低下し、セラミックグリーンシート2を良好な状態で支持体から剥離しにくくなる。

【0017】上述のような状況において、段差吸収用セラミックグリーン層5の形成は、セラミックグリーンシート2の補強を図り、支持体からのセラミックグリーンシート2の剥離をより容易にするという作用も期待できる。

#### [0018]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、セラミックグリーンシート2の薄層化が進むほど、静電気が及ぼす影響が相対的に強くなり、セラミックグリーンシート2での帯電による影響を無視できなくなる。そのため、セラミックグリーンシート2を支持体から剥離する際に剥離ミスが生じたり、剥離後のセラミックグリーンシート2の折れ曲がりが生じたりして、セラミックグリーンシート2に破損がもたらされることがある。この問題は、厚み3μm以下の薄いセラミックグリーンシート2において、特に顕著に生じる。

【0019】また、別の課題として、上述した段差吸収用セラミックグリーン層 5は、セラミックグリーンシート2の場合と同様の組成を有し、誘電体セラミック粉末、有機パインダ、可塑剤および有機溶剤を含むセラミックペーストを付与することによって形成されるが、たとえば厚み2μm以下といった内部電極1と同程度の厚みを有するように、段差吸収用セラミックグリーン層5を高精度に印刷等によって形成するためには、セラッミクペースト中におけるセラミック粉末の分散性を優れたものとしなければならない。

【0020】これに関連して、たとえば特開平3-74820号公報では、セラミックペーストを得るため、3本ロールによる分散処理が開示されているが、このような単なる3本ロールによる分散処理では、上述したような優れた分散性を得ることが困難である。

【0021】他方、特開平9-106925号公報では、セラミックグリーンシート2のためのセラミックスラリーを、誘電体セラミック粉末と有機パインダと低沸

点の第1の有機溶剤とを混合することにより作製し、これをセラミックグリーンシート2の成形のために用いるとともに、このセラミックスラリーに対して、上述の第1の有機溶剤の沸点より高沸点の第2の有機溶剤を高沸点の第2の有機溶剤に置換することにより、段差吸収用セラミックグリーン層5のためのセラミックペーストを作製することが記載されている。

【0022】したがって、上述したようにして得られたセラミックペーストにおいては、少なくとも2回の混合工程が実施されるので、セラミック粉末の分散性はある程度改善されるが、これらの混合工程では、いずれも、有機パインダを含んだ状態で実施されるため、混合時のスラリーまたはペーストの粘度は高く、たとえばボールミルのようなメディアを使った分散処理機では、セラミック粉末の分散性を優れたものとすることには限界がある。

【0023】このように、内部電極1の厚みと同等の厚みを有する段差吸収用セラミックグリーン層5といった極めて薄いセラミック層を形成するために用いるセラミックペーストとしては、そこに含まれるセラミック粉末に関して優れた分散性が要求され、このような優れた分散性に対する要求は、内部電極1の厚みが薄くなるほど厳しくなる。

【0024】また、段差吸収用セラミックグリーン層5におけるセラミック粉末の分散性が仮に悪い場合であっても、その上に重ねられるセラミックグリーンシート2によって、分散性の悪さをある程度カバーできることもあるが、セラミックグリーンシート2の厚みが薄くなると、このようなセラミックグリーンシート2によって分散性をカバーする効果をほとんど期待することができない。

【0025】以上のことから、積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化が進むほど、段差吸収用セラミックグリーン層5におけるセラミック粉末に関してより高い分散性が必要となってくる。

【0026】なお、混合工程におけるセラミック粉末の分散効率を高めるため、セラミックペーストの粘度を低くすることが考えられるが、このように粘度を低くするため、前述した低沸点の有機溶剤の添加量を増すと、分散処理後において、この低沸点の有機溶剤を除去するため、長時間必要とするという別の問題に遭遇する。

【0027】以上、積層セラミックコンデンサに関連して説明を行なったが、同様の問題は、積層セラミックコンデンサ以外のたとえば積層インダクタといった他の積層型セラミック電子部品においても遭遇する。

【0028】そこで、この発明の目的は、上述したような問題を解決し得る、積層型セラミック電子部品の製造方法およびこの製造方法によって得られた積層型セラミック電子部品を提供しようとすることである。

【 O O 2 9 】この発明の他の目的は、前述した段差吸収用セラミック層を形成するのに適したセラミックペーストおよびその製造方法を提供しようとすることである。 【 O O 3 O 】

【課題を解決するための手段】この発明は、まず、積層型セラミック電子部品の製造方法に向けられる。この製造方法では、基本的に、次のような工程が実施される。 【0031】まず、セラミックスラリー、導電性ペーストおよびセラミックペーストがそれぞれ用意される。

【0032】次に、セラミックスラリーを成形することによって得られたセラミックグリーンシートと、セラミックグリーンシートの主面上にその厚みによる段差をもたらすように部分的に導電性ペーストを付与することによって形成された内部回路要素膜と、内部回路要素膜の厚みによる段差を実質的になくすようにセラミックグリーンシートの主面上であって内部回路要素膜が形成されない領域にセラミックペーストを付与することによって形成された段差吸収用セラミックグリーン層とを備える、複数の複合構造物が作製される。

【0033】次に、これら複数の複合構造物を積み重ねることによって、生の積層体が作製される。

【0034】そして、生の積層体が焼成される。

【0035】このような基本的工程を備える、積層型セラミック電子部品の製造方法において、この発明では、段差吸収用セラミックグリーン層を形成するためのセラミックペーストとして、セラミック粉末、有機溶剤および有機パインダに加えて、帯電防止剤をさらに含むものを用いることを特徴としている。

【0036】帯電防止剤としては、界面活性剤を用いることができる。界面活性剤は、イオン型界面活性剤であっても、非イオン型界面活性剤であってもよい。なお、帯電防止剤として界面活性剤を用いる場合、この界面活性剤がたとえばアルキルトリメチルアンモニウム塩のような4級アンモニウム塩型カチオン系高分子化合物であるとき、特に優れた効果を発揮することが後述する実験において明らかにされている。

【0037】また、上述のようなセラミック粉末、有機溶剤、有機パインダおよび帯電防止剤を含むセラミックペーストを製造する場合、次のような工程を経て製造することが好ましい。

【0038】すなわち、少なくともセラミック粉末と第1の有機溶剤とを含む1次混合物を分散処理する1次分散工程と、1次分散工程を経た1次混合物に少なくとも有機バインダおよび帯電防止剤を加えた2次混合物を分散処理する2次分散工程とが実施される。ここで、有機バインダは、2次分散工程の段階において加えられることに注目すべきである。また、上述の第1の有機溶剤以外に、第1の有機溶剤より相対蒸発速度が小さい第2の有機溶剤が用いられ、この第2の有機溶剤は、1次分散工程の段階で加えられても、2次分散工程の段階で加え

られても、あるいは、1次分散工程の段階で加えられながら、さらに2次分散工程の段階で追加されてもよい。 そして、最終的に、2次分散工程の後、2次混合物を加熱処理することによって、第1の有機溶剤を選択的に除去する除去工程が実施される。

【0039】この発明において、セラミックグリーンシートを成形するために用いられるセラミックスラリーは、段差吸収用セラミックグリーン層を形成するためのセラミックペーストに含まれるセラミック粉末と実質的に同じ組成を有するセラミック粉末を含むことが好ましい。

【0040】また、この発明の特定的な実施態様において、セラミックスラリーおよびセラミックペーストにそれぞれ含まれるセラミック粉末は、ともに、誘電体セラミック粉末である。この場合、内部回路要素膜が、互いの間に静電容量を形成するように配置される内部電極であるとき、積層セラミックコンデンサを製造することができる。

【0041】また、この発明の他の特定的な実施態様において、セラミックスラリーおよびセラミックペーストにそれぞれ含まれるセラミック粉末は、ともに、磁性体セラミック粉末である。この場合、内部回路要素膜が、コイル状に延びるコイル導体膜であるとき、積層インダクタを製造することができる。

【0042】この発明は、また、上述したような製造方法によって得られた、積層型セラミック電子部品にも向けられる。

【0043】また、この発明は、上述したようなセラミックペーストおよびその製造方法にも向けられる。

#### [0044]

【発明の実施の形態】この発明の一実施形態の説明を、 積層セラミックコンデンサの製造方法について行なう。 この実施形態による積層セラミックコンデンサの製造方 法は、前述した図1ないし図3を参照しながら説明する ことができる。

【0045】この実施形態を実施するにあたり、セラミックグリーンシート2のためのセラミックスラリー、内部電極1のための導電性ペーストおよび段差吸収用セラミックグリーン層5のためのセラミックペーストがそれぞれ用意される。

【0046】上述のセラミックスラリーは、誘電体セラミック粉末、有機パインダ、可塑剤および比較的低沸点の有機溶剤を混合することによって作製される。このセラミックスラリーからセラミックグリーンシート2を得るため、剥離剤としてのシリコーン樹脂等によってコーティングされた、たとえばポリエステルフィルムのような支持体(図示せず。)上で、セラミックスラリーがドクターブレード法等によって成形され、次いで乾燥される。セラミックグリーンシート2の各厚みは、乾燥後において、たとえば数10μmとされる。

【0047】上述のようなセラミックグリーンシート2の主面上には、複数箇所に分布するように、内部電極1が乾燥後においてたとえば約 $3\mu$ mの厚みをもって形成される。内部電極1は、たとえば、スクリーン印刷等によって導電性ペーストを付与し、これを乾燥することによって形成される。この内部電極1は、それぞれ、所定の厚みを有していて、したがって、セラミックグリーンシート2上には、この厚みによる段差がもたらされる。

【0048】次に、上述した内部電極1の厚みによる段差を実質的になくすように、セラミックグリーンシート2の主面上であって、内部電極1が形成されていない領域に、段差吸収用セラミックグリーン層5が形成される。段差吸収用セラミックグリーン層5は、内部電極1のネガティブパターンをもって、前述したセラミックペーストをスクリーン印刷等によって付与することにより形成され、次いで乾燥される。ここで用いられるセラミックペーストは、この発明において特徴となるもので、その詳細については後述する。

【0049】上述した説明では、内部電極1を形成した後に段差吸収用セラミックグリーン層5を形成したが、逆に、段差吸収用セラミックグリーン層5を形成した後に内部電極1を形成するようにしてもよい。

【0050】上述のように、セラミックグリーンシート 2上に内部電極1および段差吸収用セラミックグリーン 層5が形成された、図2に示すような複合構造物6は、 複数用意され、これら複合構造物6は、支持体より剥離 された後、適当な大きさに切断され、所定の枚数だけ積 み重ねられ、さらにその上下に内部電極および段差吸収 用セラミックグリーン層が形成されていないセラミック グリーンシートを積み重ねることによって、図1に一部 を示すような生の積層体3aが作製される。

【0051】この生の積層体3aは、積層方向にプレスされた後、図3に示すように、個々の積層セラミックコンデンサのための積層体チップ4aとなるべき大きさに切断され、次いで、脱バインダ工程を経た後、焼成工程に付され、最終的に外部電極が形成されることによって、積層コンデンサが完成される。

【0052】上述のように、段差吸収用セラミックグリーン層5を形成することによって、図1に一部を示すように、生の積層体3aにおいて、内部電極1が位置する部分とそうでない部分との間、あるいは内部電極1が積層方向に比較的多数配列されている部分とそうでない部分との間での厚みの差が実質的に生じなくなり、図3に示すように、積層体チップ4aにおいて、不所望な変形が生じにくくなる。その結果、得られた積層セラミックコンデンサにおいて、デラミネーションや微小クラック等の構造欠陥およびショート不良といった問題を生じにくくすることができる。

【0053】この発明では、段差吸収用セラミックグリーン層5を形成するためのセラミックペーストに帯電防

止剤が含まれていることに特徴がある。

【0054】帯電防止剤として、たとえば、界面活性剤が有利に用いられる。このような界面活性剤として、4級アンモニウム塩型カチオン系高分子化合物、スルホン酸型アニオン系高分子化合物、リン酸エステル型アニオン系高分子化合物、硫酸エステル型アニオン系高分子化合物もしくはベタイン型両性高分子化合物というようなイオン型界面活性剤、または、ポリエチレングリコール型高分子化合物もしくは多価アルコール型高分子化合物などがある。

【0055】上述したポリエチレングリコール型高分子 化合物または多価アルコール型高分子化合物を用いる場 合、そのエステル化合物またはエチレンオキサイド化合 物を用いてもよい。

【0056】4級アンモニウム塩型カチオン系高分子化合物としては、より具体的には、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、サパミン型4級アンモニウム塩またはアルキルピリジウム塩等を用いることができる。

【0057】スルホン酸型アニオン系高分子化合物としては、より具体的には、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、油溶性アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、αーオレフィンスルホン酸塩、イゲポンT型またはスルホコハク酸ジェステルナトリウム塩等を用いることができる。

【0058】リン酸エステル型アニオン系高分子化合物としては、より具体的には、高級アルコールリン酸モノエステルジナトリウム塩、高級アルコールリン酸ジエステルナトリウム塩または高級アルコールエチレンオキサイド付加物のリン酸エステル塩等を用いることができる。

【0059】硫酸エステル型アニオン系高分子化合物としては、より具体的には、高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩、硫酸化脂肪族エステル、硫酸化脂肪酸または硫酸化オレフィン等を用いることができる。

【0060】ベタイン型両性高分子化合物としては、より具体的には、アルキルジメチルベタイン等を用いることができる。

【0061】ポリエチレングリコール型高分子化合物としては、より具体的には、高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、高級アルコール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキサイド付加物、油脂のエチレンオキサイド付加物またはポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物等を用いることができる。

【OO62】多価アルコール型高分子化合物としては、 より具体的には、グリセロールの脂肪酸エステル、ペン タエリスリトールの脂肪酸エステル、ソルビトールおよびソルビタンの脂肪酸エステル、ショ糖の脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテルまたはアルカノールアミン類の脂肪酸アミド等を用いることができる。

【0063】帯電防止剤の添加量は、帯電防止剤の種類にもよるが、有機パインダに対して、0.01重量%~10重量%、好ましくは0.5重量%~3重量%となるように選ばれることが望ましい。帯電防止剤は、これを過剰に添加すると、段差吸収用セラミックグリーン層5の表面特性を悪化させたりするので、適当な量に留めることが望ましい。

【0064】段差吸収用セラミックグリーン層5を形成するためのセラミックペーストに帯電防止剤を添加することにより、段差吸収用セラミックグリーン層5だけでなく、段差吸収用セラミックグリーン層5と一体化している内部電極1およびセラミックグリーンシート2に帯電した静電気を除去することができる。

【0065】上述のように、セラミックグリーンシート2に帯電した静電気を除去することができれば、段差吸収用セラミックグリーン層5が形成されたセラミックグリーンシート2を積み重ねてプレスするとき、静電気によるセラミックグリーンシート2の位置ずれや折れ曲がりを有利に防止することができる。

【0066】また、セラミックグリーンシート2を成形する際に用いられた支持体からのセラミックグリーンシート2の剥離が容易になり、その結果、剥離時のセラミックグリーンシート2の破損等の問題を生じにくくすることができる。

【0067】また、セラミックグリーンシート2に微小なごみ等が付着しにくくなり、セラミックグリーンシート2との間にごみ等が混入しにくくすることができる。

【0068】また、セラミックペーストに帯電防止剤が添加されない場合に必要とされることのある静電気除去のための特別な工程を省くことができる。

【0069】この発明では、段差吸収用セラミックグリーン層5のためのセラミックペーストは、好ましくは、次のような方法によって製造される。

【0070】すなわち、セラミックペーストを製造するため、少なくともセラミック粉末と第1の有機溶剤とを含む1次混合物を分散処理する1次分散工程と、この1次分散工程を経た1次混合物に少なくとも有機パインダおよび帯電防止剤を加えた2次混合物を分散処理する2次分散工程とが実施される。

【0071】このように、1次分散工程では、有機バインダを未だ加えていないので、低粘度下での分散処理を可能とし、そのため、セラミック粉末の分散性を高めることが容易である。この1次分散工程では、セラミック粉末の表面に吸着している空気が第1の有機溶剤で置換され、セラミック粉末を第1の有機溶剤で十分に濡らし

た状態とすることができるとともに、セラミック粉末の 凝集状態を十分に解砕することができる。

【0072】また、2次分散工程では、上述のように、1次分散工程で得られたセラミック粉末の高い分散性を維持したまま、有機パインダを十分かつ均一に混合させることができ、また、セラミック粉末のさらなる粉砕効果も期待できる。

【0073】この好ましい製造方法では、上述の第1の有機溶剤以外に、第1の有機溶剤より相対蒸発速度が小さい第2の有機溶剤も用いられる。この第2の有機溶剤は、1次分散工程の段階で加えられても、2次分散工程の段階で加えられながら、2次分散工程の段階でも追加投入されてもよい。

【0074】そして、最終的に、2次分散工程の後、2次混合物を加熱処理することによって、第1の有機溶剤が選択的に除去される。

【0075】このように、第1の有機溶剤の除去が、2次分散工程の後に実施されるので、2次分散工程の段階においても、2次混合物の粘度を比較的低くしておくことが可能であり、したがって、分散効率を比較的高く維持しておくことができるとともに、前述したような2次分散工程の段階で加えられる有機パインダの溶解性を高めることができる。

【0076】上述のようにして得られたセラミックペーストは、有機溶剤としては、第1の有機溶剤がわずかに残存することがあっても、実質的に第2の有機溶剤のみを含んでいる。第2の有機溶剤は、第1の有機溶剤より相対蒸発速度が小さいため、セラミックペーストの乾燥速度を所定値以下に抑えることができ、たとえばスクリーン印刷を問題なく適用することを可能にする。

【0077】上述の好ましい製造方法において実施される1次分散工程および2次分散工程では、たとえばボールミルのようなメディアを用いる通常の分散処理機を適用して分散処理することができる。

【0078】この製造方法において、第1の有機溶剤または第2の有機溶剤として用いられる有機溶剤としては、種々のものがあり、このような有機溶剤の相対蒸発速度を考慮して、第1の有機溶剤として用いられるものおよび第2の有機溶剤として用いられるものをそれぞれ選択すればよい。

【0079】このような有機溶剤の例としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン等のケトン類、トルエン、ベンゼン、キシレン、ノルマルヘキサン等の炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アミルアルコール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル類、ジイソプロピルケトン、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、セルソルブアセテート、メチルセルソルブアセテート、ブチルカルビトール、シクロヘ

キサノール、パイン油、ジヒドロテルピネオール、イソホロン、テルピネオール、シプロピレングリコール、ジメチルフタレート等のケトン類、エステル類、炭化水素類、アルコール類、塩化メチレン等の塩化炭化水素類、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0080】より好ましくは、第1の有機溶剤としては、20℃における相対蒸発速度が100以上、さらに好ましくは150以上となる有機溶剤が選ばれる。除去工程での第1の有機溶剤の除去を速やかに終えるようにするためである。なお、相対蒸発速度とは、酢酸ノルマルブチル(沸点126.5℃)の蒸発速度を100としたときの相対的な蒸発速度である。

【0081】第1の有機溶剤に適した相対蒸発速度が100以上の有機溶剤としては、たとえば、メチルエチルケトン(相対蒸発速度465)、メチルイソブチルケトン(同145)、アセトン(同720)、トルエン(同195)、ベンゼン(同500)、メタノール(同370)、エタノール(同203)、イソプロパノール(同205)、酢酸エチル(同525)、酢酸イソブチル(同152)、酢酸ブチル(同100)、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0082】他方、より好ましくは、第2の有機溶剤としては、20℃における相対蒸発速度が50以下となる有機溶剤が選択される。スクリーン印刷性を良好にするためである。

【0083】第2の有機溶剤に適した相対蒸発速度が50以下の有機溶剤としては、たとえば、ジイソプロピルケトン(相対蒸発速度49)、メチルセルソルブアセテート(同40)、セルソルブアセテート(同24)、ブチルセルソルブ(同10)、シクロヘキサノール(同10以下)、パイン油(同10以下)、ジヒドロテルピネオール(同10以下)、イソホロン(同10以下)、テルピネオール(同10以下)、シプロピレングリコール(同10以下)、ジメチルフタレート(同10以下)、ブチルカルビトール(同40以下)、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0084】なお、第1および第2の有機溶剤をそれぞれ選択するにあたって、上述のように相対蒸発速度によるのではなく、沸点によることも可能であり、むしろ沸点による方が、第1および第2の有機溶剤の各々の選択が容易である。沸点による場合、第1および第2の有機溶剤として、前者の沸点が後者の沸点より低くなる組合せを選ぶようにすれば、大体において、前者の相対蒸発速度が後者の相対蒸発速度より大きくなるような組合せを選び出すことができる。

【0085】前述した有機溶剤の例として挙げたもののいくつかについて、各々の沸点を括弧内に示すと、メチルエチルケトン(79.6°C)、メチルイソブチルケトン(118.0°C)、アセトン(56.1°C)、トルエン(111.0°C)、ベンゼン(79.6°C)、メタノ

ール(64.5°C)、エタノール(78.5°C)、イソプロパノール(82.5°C)、酢酸エチル(77.1°C)、酢酸イソブチル(118.3°C)、ジイソプロピルケトン(143.5°C)、メチルセルソルブアセテート(143°C)、セルソルブアセテート(156.2°C)、ブチルセルソルブ(170.6°C)、シクロヘサノール(160°C)、パイン油(195~225 °C)、ジヒドロテルピネオール(210°C)、イソホロン(215.2°C)、テルピネオール(219.0°C)、シプロピレングリコール(231.8°C)、ジメチルフタレート(282.4°C)となるが、このような沸点に基づいて、第1および第2の有機溶剤をそれぞれ選択するようにすればよい。

【0086】上述したような沸点の差によって第1および第2の有機溶剤の組合せを選択する場合、第1の有機溶剤の沸点との差は、50℃以上であることが好ましい。除去工程において、加熱処理による第1の有機溶剤のみの選択的な除去をより容易にするためである。

【0087】上述した高沸点の第2の有機溶剤に関して、スクリーン印刷性を考慮したとき、150℃以上の沸点を有していることが好ましく、200~250℃程度の沸点を有していることがより好ましい。150℃未満では、セラミックペーストが乾燥しやすく、そのため、印刷パターンのメッシュの目詰まりが生じやすく、他方、250℃を超えると、印刷塗膜が乾燥しにくく、そのため、乾燥に長時間要するためである。

【0088】セラミックペーストにおいて用いられる有機パインダとしては、室温で有機溶剤に溶解するものが良い。このような有機パインダとしては、たとえば、ポリビニルブチラール、ポリブチルブチラール等のポリアセタール類、ポリ(メタ)アクリル酸エステル類、エチルセルロース等の変性セルロース類、アルキッド類、ビニリデン類、ポリエーテル類、エポキシ樹脂類、ウレタン樹脂類、ポリアミド樹脂類、ポリイミド樹脂類、ポリサルフォン樹脂類、液晶ポリマー類、ポリイミダゾール樹脂類、ポリオキサゾリン樹脂類等がある。

【0089】有機パインダの添加量は、セラミック粉末に対して、1~20重量%、好ましくは、3~10重量%に選ばれる。

【0090】上述した1次分散工程において、1次混合物は有機分散剤を含むことが好ましい。すなわち、1次混合物において、第1の有機溶剤または第1および第2の有機溶剤によって希釈された状態で、有機分散剤を添加すれば、セラミック粉末の分散性がより向上する。

【0091】上述の有機分散剤としては、特に限定しないが、分散性の点からは、分子量は1万以下であることが好ましい。アニオン系、カチオン系、ノニオン系いずれでもよいが、ポリアクリル酸やそのアンモニウム塩、

ポリアクリル酸エステル共重合体、ポリエチレンオキサイド、ポリオキシエチレンアルキルアミルエーテル、脂肪酸ジエタノールアマイド、ポリエチレンイミン、ポリオキシプロピレンモノアリルモノブチルエーテルと無水マレイン酸(およびスチレン)の共重合体等が好ましい。

【0092】有機分散剤の添加量は、セラミック粉末に対して、0.1~5重量%、好ましくは、0.5~2.0重量%に選ばれる。

【0093】また、セラミックペーストに含まれるセラミック粉末は、セラミックグリーンシート2を成形するために用いられるセラミックスラリーに含まれるセラミック粉末と実質的に同じ組成を有するものであることが好ましい。段差吸収用セラミックグリーン層5とセラミックグリーンシート2との間で焼結性を一致させるためである。

【0094】なお、上述の実質的に同じ組成を有するとは、主成分が同じであるということである。たとえば、微量添加金属酸化物やガラス等の副成分が異なっても、実質的に同じ組成を有するということができる。また、セラミックグリーンシート2に含まれるセラミック粉末も、可能のであれば、段差吸収用セラミックグリーン層5のためのセラミックペーストに含まれるセラミック粉末も、主成分が同じでB特性および×7R特性を満足するものであれば、副成分が違っていてもよい。

【0095】図4は、この発明の他の実施形態としての 積層インダクタの製造方法を説明するためのものであ り、図5に外観を斜視図で示した、この製造方法によっ て製造された積層インダクタ11に備える積層体チップ 12を得るために用意される生の積層体13を構成する 要素を分解して示す斜視図である。

【 0 0 9 6 】生の積層体 1 3 は、複数のセラミックグリーンシート 1 4 、 1 5 、 1 6 、 1 7 、…、 1 8 および 1 9 を備え、これらセラミックグリーンシート 1 4 ~ 1 9 を積層することによって得られるものである。

【0097】セラミックグリーンシート14~19は、磁性体セラミック粉末を含むセラミックスラリーを、ドクターブレード法等によって成形し、乾燥することによって得られる。セラミックグリーンシート14~19の各厚みは、乾燥後において、たとえば10~30μmとされる。

【0098】セラミックグリーンシート14~19のうち、中間に位置するセラミックグリーンシート15~18には、以下に詳細に説明するように、コイル状に延びるコイル導体膜および段差吸収用セラミックグリーン層が形成される。

【0099】まず、セラミックグリーンシート15上には、コイル導体膜20が形成される。コイル導体膜20

は、その第1の端部がセラミックグリーンシート15の 端縁にまで届くように形成される。コイル導体膜20の 第2の端部には、ピアホール導体21が形成される。

【 0 1 0 0 】このようなコイル導体膜20およびビアホール導体21を形成するため、たとえば、セラミックグリーンシート15にビアホール導体21のための貫通孔をレーザまたはパンチングなどの方法により形成した後、コイル導体膜20およびビアホール導体21となる導電性ペーストを、スクリーン印刷等によって付与し、乾燥することが行なわれる。

【 0 1 0 1】また、上述したコイル導体膜 2 0 の厚みによる段差を実質的になくすように、セラミックグリーンシート 1 5 の主面上であって、コイル導体膜 2 0 が形成されていない領域に、段差吸収用セラミックグリーン層 2 2 が形成される。段差吸収用セラミックグリーン層 2 2 は、磁性体セラミック粉末、有機溶剤および有機バインダに加えて、この発明において特徴となる帯電防止剤を含む、セラミックペーストを、スクリーン印刷等によって付与し、乾燥することによって形成される。

【0102】次に、セラミックグリーンシート16上には、上述した方法と同様の方法によって、コイル導体膜23、ビアホール導体24および段差吸収用セラミックグリーン層25が形成される。コイル導体膜23の第1の端部は、前述したビアホール導体21を介して、コイル導体膜20の第2の端部に接続される。ビアホール導体24は、コイル導体膜23の第2の端部に形成される。

【0103】次に、セラミックグリーンシート17上には、同様に、コイル導体膜26、ピアホール導体27および段差吸収用セラミックグリーン層28が形成される。コイル導体膜26の第1の端部は、前述したビアホール導体24を介して、コイル導体膜23の第2の端部に接続される。ピアホール導体27は、コイル導体膜26の第2の端部に形成される。

【 0 1 0 4 】上述したセラミックグリーンシート 1 6 および 1 7 の積層は、必要に応じて、複数回繰り返される。

【0105】次に、セラミックグリーンシート18上には、コイル導体膜29および段差吸収用セラミックグリーン層30が形成される。コイル導体膜29の第1の端部は、前述したピアホール導体27を介して、コイル導体膜26の第2の端部に接続される。コイル導体膜29は、その第2の端部がセラミックグリーンシート18の端縁にまで届くように形成される。

【0106】なお、上述したコイル導体膜20、23、26および29の各厚みは、乾燥後において、たとえば約 $30\mu$ m程度とされる。

【0107】このようなセラミックグリーンシート14~19をそれぞれ含む複数の複合構造物を積層して得られた生の積層体13において、各々コイル状に延びる複

数のコイル導体膜20、23、26および29が、ビアホール導体21、24および27を介して順次接続されることによって、全体として複数ターンのコイル導体が形成される。

【0108】生の積層体13が焼成されることによって、図5に示す積層インダクタ11のための積層体チップ12が得られる。なお、生の積層体13は、図4では、1個の積層体チップ12を得るためのものとして図示されているが、複数の積層体チップを得るためのものとして作製され、これを切断することによって、複数の積層体チップを取り出すようにしてもよい。

【0109】次いで、図5に示すように、積層体チップ12の相対向する各端部には、前述したコイル導体膜20の第1の端部およびコイル導体膜29の第2の端部にそれぞれ接続されるように、外部電極30および31が形成され、それによって、積層インダクタ11が完成される。

【0110】図1ないし図3を参照して説明した積層セラミックコンデンサまたは図4および図5を参照して説明した積層インダクタ11において、セラミックグリーンシート2または14~19あるいは段差吸収用セラミックグリーン層5または22、25、28および30に含まれるセラミック粉末としては、代表的には、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、酸化チタン、チタン酸ジルコン酸鉛、フェライトーマンガン等の酸化物系セラミック粉末、炭化ケイ素、窒化ケイ素、サイアロン等の非酸化物系セラミック粉末が挙げられる。粉末粒径としては、好ましくは、平均5 $\mu$ m以下、より好ましくは、1 $\mu$ mの球形または粉砕状のものが使用される。

【0111】以下に、この発明を、実験例に基づいて、より具体的に説明する。

#### [0112]

【実験例1】実験例1は、積層セラミックコンデンサのための生の積層体を作製するにあたって、段差吸収用セラミックグリーン層の形成に用いられるセラミックペーストに帯電防止剤を含ませた場合の積層工程での効果を確認するために実施したものである。

【0113】1. セラミック粉末の準備

まず、炭酸バリウム(BaCO3)および酸化チタン (TiO2)を1:1のモル比となるように秤量し、ボールミルを用いて湿式混合した後、脱水乾燥させた。次いで、温度1000℃で2時間仮焼した後、粉砕することによって、誘電体セラミック粉末を得た。

【 O 1 1 4 】 2. セラミックスラリーの準備およびセラミックグリーンシートの作製

先に準備したセラミック粉末100重量部と、ポリビニルブチラール(中重合品)7重量部と、可塑剤としてDOP(フタル酸ジオクチル)3重量部と、メチルエチルケトン30重量部と、エタノール20重量部と、トルエ

ン20重量部とを、直径1mmのジルコニア製玉石60 0重量部とともに、ボールミルに投入し、20時間湿式 混合を行なって、セラミックスラリーを得た。

【 0 1 1 5 】 そして、このセラミックスラリーに対して、ドクターブレード法を適用して、セラミックグリーンシートを成形し、8 0 ℃で 5 分間、乾燥した。得られたセラミックグリーンシートの厚みは、約 1 0  $\mu$  mであった。

【0116】3. 導電性ペーストの準備

Ag/Pd=70/30の金属粉末100重量部と、エチルセルロース4重量部と、アルキッド樹脂2重量部と、Ag金属レジネート3重量部(Agとして17.5重量部)と、ブチルカルビトールアセテート35重量部とを、3本ロールで混練した後、テルピネオール35重量部を加えて粘度調整を行なった。

【0117】4. 段差吸収用セラミックグリーン層のためのセラミックペーストの準備

#### (1) 実施例1~3

先に準備した誘電体セラミック粉末100重量部と、メチルエチルケトン(相対蒸発速度465)70重量部と、、直径1mmのジルコニア製玉石600重量部とを、ボールミルに投入し、16時間湿式混合を行なった。次に、同じポットに、沸点220℃のテルピネオール(相対蒸発速度10以下)40重量部と、有機バインダ10重量部と、帯電防止剤0.5重量部とを添加し、さらに、16時間混合することによって、セラミックスラリー混合物を得た。

【0118】上述の有機バインダとしては、ポリビニルブチラールとセルロースエステルとの混合物を用いた。より具体的には、ポリビニルブチラールとしては、ブチラール基が70モル%であってアセチル基が5モル%である中重合品を用い、セルロースエステルとしては、エチルセルロース(エトキシル含有率49%)を用いた。

【 0 1 1 9 】また、上述の帯電防止剤としては、実施例 1では、アルキルトリメチルアンモニウム塩を、実施例 2 では、ノニルフェノールエチレンオキサイドを、そして、実施例3 では、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムをそれぞれ用いた。

【0120】次いで、上述のセラミックスラリー混合物を、60℃の温浴中でエバポレータにより2時間減圧蒸留することにより、メチルエチルケトンを完全に除去して、セラミックペーストを得た。

## 【0121】(2)比較例

先に準備した誘電体セラミック粉末100重量部と、メチルエチルケトン(相対蒸発速度465)70重量部とを、直径1mmのジルコニア製玉石600重量部とを、ボールミルに投入し、16時間湿式混合を行なった。次に、同じポットに、沸点220℃のテルピネオール(相対蒸発速度10以下)40重量部と、有機パインダ10重量部とを添加し、さらに、16時間混合することによ

って、セラミックスラリー混合物を得た。

【0122】有機バインダとしては、実施例1~3において用いたものと同様のものを用いた。

【0123】次いで、上述のセラミックスラリー混合物を、60℃の温浴中でエバポレータにより2時間減圧蒸留することにより、メチルエチルケトンを完全に除去して、セラミックペーストを得た。

【0124】5. 生の積層体の作製

先に用意したセラミックグリーンシートの主面上に内部電極を形成するため、導電性ペーストをスクリーン印刷し、80℃で10分間乾燥した。なお、内部電極の寸法、形状および位置は、任意とした。次に、セラミックグリーンラートの主面上に段差吸収用セラミックグリーン層を形成するため、実施例1~3ならびに比較例に係る各セラミックペーストをスクリーン印刷し、80℃で10分間乾燥した。内部電極および段差吸収用セラミックグリーン層の各厚みは、約3 $\mu$ mになるようにした。【0125】次に、上述のように内部電極および段差吸収用セラミックグリーン層を形成している200枚のセラミックグリーン層を形成している200枚のセラミックグリーンシートを、除電処理を施さずに、自動積層装置を用いて積み重ね、試料となる生の積層体を作製した。

【0126】自動積層装置は、セラミックグリーンシートの供給、支持体としてのキャリアフィルムの剥離、セラミックグリーンシートのカット、およびセラミックグリーンシートの積み重ねを各工程を実施するための装置である。カット工程では、15cm×15cmのセラミックグリーンシートを13.5cm×13.5cmの大きさにカットした。また、自動積層装置内でのセラミックグリーンシートの保持は、減圧保持によって行なった。

#### 【0127】6. 特性の評価

上述のようにして得られた実施例 1 ~ 3 ならびに比較例に係る生の積層体について、積層不良率を評価した。積層不良率は、次のようにして求めた。

【 0 1 2 8 】すなわち、自動積層装置を用いた生の積層体の作製において、セラミックグリーンシートの供給工程において静電気による接着によりセラミックグリーンシートの同時供給不良を起こした回数と、キャリアフィルムの剥離工程において静電気による剥離不良を起こした回数と、カット工程において静電気によるカット耳の巻き込み不良を起こした回数と、積層工程において静電

気による積層不良を起こした回数とを合計し、この合計 を自動積層装置にかけた全体のセラミックグリーンシー ト枚数で除し、その商を%換算したものを、積層不良率 とした。

【0129】その結果が表1に示されている。

[0130]

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例
積層不良率(%)	0.5	2.5	2.0	18

【0131】表1に示した結果から、実施例1~3は、 比較例と比較して、積層不良率が極めて低いことがわか る。

【0132】実施例1~3の間で比較すると、帯電防止剤としてアルキルトリメチルアンモニウム塩を用いた実施例1の積層不良率が特に低い。このことから、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ないしは、4級アンモニウム塩型カチオン系高分子化合物の帯電防止効果が特に優れていることがわかる。

【0133】なお、帯電防止剤としてノニルフェノール エチレンオキサイドを用いた実施例2およびドデシルベ ンゼンスルホン酸ナトリウムを用いた実施例3において も、積層不良率は、帯電防止剤を用いなかった比較例に 比べて、かなり低くなっている。

[0134]

【実験例2】実験例2は、セラミックグリーンシートの 厚みと積層不良率との関係を調査するために実施したも のである。

【0135】この実験例2では、上述の実験例1における実施例1に係るセラミックペーストと比較例に係るセラミックペーストとを用いた。

【0136】また、実験例1における「2. セラミックスラリーの準備およびセラミックグリーンシートの作製」工程において、乾燥後の厚みが $2\mu$ m、 $3\mu$ mおよび $10\mu$ mの3種類のセラミックグリーンシートを作製したことを除いて、前述した実験例1の場合と同様の工程を実施して、生の積層体を作製し、実験例1の場合と同様の方法によって、積層不良率を評価した。

【0137】その結果が表2に示されている。

[0138]

【表2】

		実施例1		比較例		
セラミックグリーンシート	2	3	10	,	3	10
厚み(μm)	•			-		10
積層不良率(%)	1.0	0.5	0.5	85	50	18

【0139】表2に示した結果から、同一厚みのセラミックグリーンシートの間で比較したとき、実施例1は、 比較例に比べて、積層不良率が極めて低いことがまずわ

かる。これは、実験例1における表1に示した結果と同様である。

【0140】また、実施例1および比較例の各々におい

て、セラミックグリーンシートの厚みが薄くなるほど、 積層不良率が高くなる傾向がある。しかしながら、比較 例では、その傾向が特に顕著であり、セラミックグリー ンシートの厚みが  $2\mu$  mまで薄くされたときには、85 %といった極めて高い積層不良率を示したのに対し、実 施例 1 では、セラミックグリーンシートの厚みが  $2\mu$  m まで薄くされても、1.0%といった低い値に積層不良 率を抑えることができたことに注目すべきである。

【0141】以上の実験例は、この発明に係るセラミックペーストに含まれるセラミック粉末として、誘電体セラミック粉末が用いられた場合のものであったが、この発明では、用いられるセラミック粉末の電気的特性に左右されるものではなく、したがって、たとえば、磁性体セラミック粉末、絶縁体セラミック粉末あるいは圧電体セラミック粉末等を用いても、同様の効果を期待できるセラミックペーストを得ることができる。

#### [0142]

【発明の効果】以上のように、この発明によれば、段差吸収用セラミックグリーン層を形成するためのセラミックペーストには、帯電防止剤が含まれているので、段差吸収用セラミックグリーン層だけでなく、段差吸収用セラミックグリーン層と一体化している内部回路要素膜およびセラミックグリーンシートに帯電した静電気を除去することができる。

【0143】したがって、段差吸収用セラミックグリーン層が形成されたセラミックグリーンシートを積み重ねるとき、静電気によるセラミックグリーンシートの位置ずれや折れ曲がりを有利に防止することができる。

【 0 1 4 4 】また、セラミックグリーンシートを成形する際に用いられた支持体からのセラミックグリーンシートの剥離が容易になり、その結果、剥離時のセラミックグリーンシートの破損等の問題を生じにくくすることができる。

【0145】また、セラミックグリーンシートに微小なごみ等が付着しにくくなり、隣り合うセラミックグリーンシート間にごみ等が混入しにくくすることができる。 【0146】また、セラミックペーストに帯電防止剤が添加されない場合に必要とされることのある静電気除去のための特別な工程を省くことができる。

【0147】このようなことから、この発明によれば、 積層型セラミック電子部品において、内部回路要素膜の 厚みによる段差を実質的になくすようにセラミックグリ ーンシートの主面上であって内部回路要素膜が形成され ない領域に段差吸収用セラミックグリーン層を形成する ために、上述のようなセラミックペーストが用いられる ことによって、積層不良が生じにくく、良好な積層状態 を有する積層型セラミック電子部品を高い信頼性をもっ て製造することができる。

【 O 1 4 8 】また、この発明によれば、セラミックグリーンシートの薄層化が進んでも、良好な積層状態に対す

る信頼性が維持され得るので、積層型セラミック電子部品の小型化かつ軽量化の要求に十分に対応することが可能となり、この発明が積層セラミックコンデンサに適用された場合、積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化を有利に図ることができ、また、この発明が積層インダクタに適用された場合、積層インダクタの小型化かつ高インダクタンス化を有利に図ることができる。

【0149】この発明において、セラミックペーストを 製造するにあたって、少なくともセラミック粉末と第1 の有機溶剤とを含む1次混合物を分散処理する1次分散 工程と、1次分散工程を経た1次混合物に少なくとも有 機パインダおよび帯電防止剤を加えた2次混合物を分散 処理する2次分散工程と、第1の有機溶剤より相対蒸発 速度が小さい第2の有機溶剤を1次混合物および/また は2次混合物に含ませる工程と、2次分散工程の後、2 次混合物を加熱処理することによって、第1の有機溶剤 を選択的に除去する除去工程とが実施されると、セラミ ックペーストに含まれるセラミック粉末の分散性を優れ たものとすることができる。

【0150】そのため、極めて薄い段差吸収用セラミックグリーン層を、高いパターン精度をもって形成しなければならない場合において、このようなセラミックグリーンシートを有利に用いることができる。また、クラックやデラミネーション等の構造欠陥のない積層型セラミック電子部品を実現することができる。

【0151】また、この発明に係る積層型セラミック電子部品の製造方法において、セラミックグリーンシートを成形するために用いられるセラミックスラリーが、段差吸収用セラミックグリーン層を形成するためのセラミックペーストに含まれるセラミック粉末と実質的に同じ組成を有するセラミック粉末を含むようにすると、セラミックグリーンシートと段差吸収用セラミックグリーン層との焼結性を一致させることができ、このような焼結性の不一致によるクラックやデラミネーションの発生を防止することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明にとって興味ある、かつこの発明の一 実施形態による、積層セラミックコンデンサの製造方法 を説明するためのもので、生の積層体3aの一部を図解 的に示す断面図である。

【図2】図1に示した積層セラミックコンデンサの製造 方法において作製される複合構造物6の一部を破断して 示す平面図である。

【図3】図1に示した積層セラミックコンデンサの製造 方法において作製される積層体チップ4 a を図解的に示 す断面図である。

【図4】この発明の他の実施形態による積層インダクタを製造するために用意される生の積層体 1 3 を構成する要素を分解して示す斜視図である。

【図5】図4に示した生の積層体13を焼成して得られ

た積層体チップ12を備える積層インダクタ11の外観を示す斜視図である。

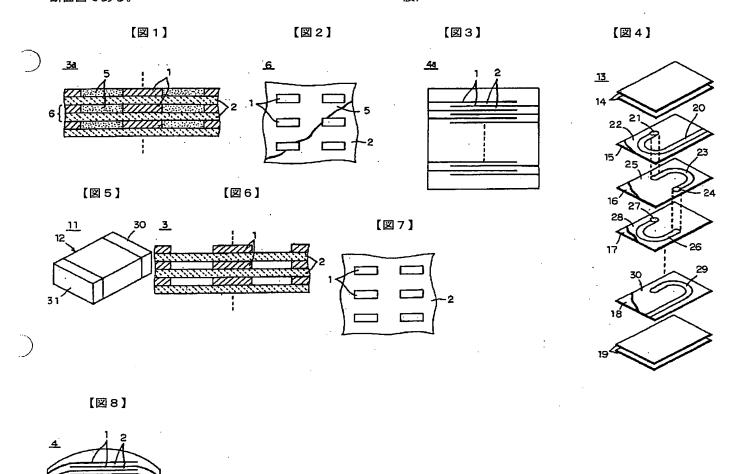
【図6】この発明にとって興味ある従来の積層セラミックコンデンサの製造方法を説明するためのもので、生の 積層体3の一部を図解的に示す断面図である。

【図7】図6に示した積層セラミックコンデンサの製造 方法において作製される内部電極1が形成されたセラミ ックグリーンシート2の一部を示す平面図である。

【図8】図6に示した積層セラミックコンデンサの製造方法において作製される積層体チップ4を図解的に示す断面図である。

#### 【符号の説明】

- 1 内部電極 (内部回路要素膜)
- 2, 14~19 セラミックグリーンシート
- 3 a, 13 生の積層体
- 4 a, 12 積層体チップ
- 5, 22, 25, 28, 30 段差吸収用セラミックグ リーン層
- 6 複合構造物
- 11 積層インダクタ (積層型セラミック電子部品)
- 20, 23, 26, 29 コイル導体膜 (内部回路要素膜)



フロントページの続き

(51) Int. CI. 7 H O 1 G 4/12 識別記号 364

FI

テーマコード(参考)

(72) 発明者 宮崎 信

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

Fターム(参考) 4G030 AA10 AA16 GA14 GA16

5E001 AB03 AD02 AH01 AH09 AJ01

AJ02

5E062 DD04

5E070 AA01 AB03 CB03 CB13

5E082 AA01 AB03 BC38 EE04 EE35

FG06 FG26 LL01 LL02 MM24